

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования

«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

КАТАЛИЗ: ОТ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сборник научных трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных

21-24 ноября 2011 г.

УДК 544.47/544.72+661.7 ББК 24.54 П75

Катализ: от науки к промышленности: сборник научных трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных «Катализ: от науки к промышленности» / Томский государственный университет. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. — 147 с.

ISBN 978-5-98298-967-3

В сборнике представлены исследования аспирантов, студентов и учёных России.

Сборник посвящён наиболее важным и перспективным направлениям современного катализа: способам приготовления каталитических систем, их всестороннему исследованию, моделированию каталитических процессов, исследованию кинетики гетерогенно-каталитических реакций. Особое внимание уделено вопросам реализации промышленных каталитических процессов.

УДК 544.47/544.72+661.7 ББК 24.54

Редакционная коллегия

А.С. Князев, кандидат химических наук, зав. ЛКИ ХФ ТГУ;

В.С. Мальков, кандидат химических наук, с.н.с. МЦ ТГУ;

Т.С. Харламова, кандидат химических наук, м.н.с. ЛКИ ХФ ТГУ

ISBN 978-5-98298-967-3

- © Томский государственный университет, 2011
- © Обложка. Издательство Томского политехнического университета, 2011





















ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ

«КАТАЛИЗ: ОТ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

Тематики школы:

Основы создания каталитических систем Каталитические процессы в современной промышленности Кинетика и моделирование каталитических процессов

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

ОРГКОМИТЕТ

Майер Г.В.	председатель д.ф-м.н., профессор, ТГУ, г. Томск	Князев А.С.	председатель к.х.н., зав. ЛКИ ТГУ, г. Томск
Пармон В.Н.	сопредседатель академик РАН, ИК СО РАН, г. Новосибирск	Бакина Т.В.	секретарь г. Томск
Сакович Г.В.	сопредседатель академик РАН, ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск	Мальков В.С.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Жарков А.С.	сопредседатель члкорр. РАН, ОАО «ФНПЦ «Алтай», г. Бийск	Харламова Т.С.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Лихолобов В.А.	сопредседатель члкорр. РАН, ИППУ СО РАН, г. Омск	Магаев О.В.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
		Салаев М.А.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Аширов Р.В.	к.х.н. ООО «НИОСТ», г. Томск	Стадниченко А.И.	к.х.н. ИК СО РАН, г. Новосибирск
Носков А.С.	д.т.н. ИК СО РАН, г. Новосибирск	Крейкер А.И.	ТГУ, г. Томск
Курина Л.Н.	д.х.н. ТГУ, г. Томск	Кокова Д.А.	ТГУ, г. Томск
Софронов В.Л.	д.т.н. СТИ НИЯУ МИФИ, г. Северск	Новиков Д.В.	ТГУ, г. Томск
Водянкина О.В.	д.х.н. ТГУ, г. Томск	Байгулова М.Г.	ТГУ, г. Томск
Шляпин Д.А.	к.х.н. ИППУ СО РАН, г. Омск		
Курзина И.А.	к.х.н. ТГУ, г. Томск		
Изаак Т.И.	к.х.н. ТГУ, г. Томск		

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	9
Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н. <i>Математическое моделирование каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии</i>	10
Лавренов А.В. Катализаторы и процессы получения экологически чистых компонентов бензинов	12
Решетников С.И. Использование нестационарного состояния катализатора для управления протеканием реакций	14
Садовская Е.М. Изотопно-кинетические методы в гетерогенном катализе	15
Садыков В.А. Научные основы дизайна структурированных катализаторов трансформации природного газа в синтез-газ	16
Елохин В.И. Кинетические модели Монте-Карло для описания волновой и автоколебательной динамики в реакции окисления СО на платиновых металлах (монокристаллы Pt(100), Pd(110) и наночастицы палладия)	17
СЕКЦИЯ 1 «ОСНОВЫ СОЗДАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ» Аниканова Л.Г. Распределение цезия в многофазном промотированном железооксидном катализаторе	19 20
Бекмухамедов Г.Э., Катаев А.Н., Егорова С.Р. <i>Модифицирование алюмохромового катализатора</i> дегидрирования низших парафинов диоксидом кремния	21
Блохина А.С., Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Водянкина О.В. <i>Формирование серебра на поверхности</i> модифицированных носителей на основе нитрида кремния	22
Черепанова Е.И., Епифанова А.А., Водянкина О.В. <i>Особенности гелеобразования силикатно-фосфатных материалов</i>	24
Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В. Влияние гидротермальной обработки на структуру силикагеля	26
Епифанова А.А., Магаев О.В., Ларичев Ю.В., Тузикова Н.А., Тузиков Ф.В., Водянкина О.В. <i>Исследование особенностей формирования силикатно-фосфатных материалов методом МУРР</i>	27
Халилов И.Ф., Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Бикмурзин А.Ш. Изучение кислотно-основных свойств Pd/Al_2O_3 катализаторов различными физико-химическими методами	29
Ислентьев Д.В., Постнов А.Ю. <i>Диспергирование прекурсоров активного компонента в синтезе катализаторов получение и окисления водорода</i>	30
Канажевский В.В., Якимчук Е.П., Кривенцов В.В., Новгородов Б.Н., Симакова И.Л., Кочубей Д.И., Аксенов Д.Г., Зюзин Д.А., Нечепуренко С.Ф., Чистяков А.В., Голубев К.В., Федотов А.С., Чудакова М.В., Мурзин В.Ю., Цодиков М.В. <i>XAFS-исследование наноструктурированных катализаторов синтеза компонентов биотоплив</i>	32
Канажевский В.В., Якимчук Е.П., Кривенцов В.В., Новгородов Б.Н., Симакова И.Л., Кочубей Д.И., Аксенов Д.Г., Зюзин Д.А., Нечепуренко С.Ф., Чистяков А.В., Голубев К.В., Федотов А.С., Чудакова М.В., Мурзин В.Ю., Цодиков М.В., Simakov A., Smolentseva Е. Определение структурных особенностей активного компонента низкопроцентных нанесенных каталитических наносистем, содержащих благородные металлы	33
Казбанова А.В., Мельчаков Д.А., Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П. <i>Физико-химические</i> свойства и изомеризующая активность катализаторов на основе анион-модифицированного диоксида циркония	34
Косова Н.И., Шахов Н.В., Белоусова В.Н., Курина Л.Н. <i>Изменение кислотных свойств поверхности катализаторов получения диметилового эфира</i>	36
Котолевич Ю.С., Супрун Е.А., Цырульников П.Г., Саланов А.Н., Гончаров В.Б. <i>Влияние топливной добавки</i> на характеристики серебряных катализаторов, полученных методом ИПТ	38

Красников Д.В., Кузнецов В.Л., Шмаков А.Н., Елумеева К.В. <i>Исследование активации катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок с помощью in-situ рентгенофазового анализа на синхротронном излучении</i>	40
Кугатов П.В., Жирнов Б.С. Новый углеродный носитель для катализаторов	41
Ларина Т.В. Применение УФ-Вид спектроскопии для анализа физико-химических свойств катализаторов	42
Ласкин А.И., Ламберов А.А., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Шатилов В.М. <i>Изучение влияния условий синтеза на каталитические свойства нанесенных палладиевых катализаторов селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена</i>	43
Мамонтов Γ .В. Полифункциональные материалы на основе Ag/SiO_2	44
Мартынова Д.О., Кибис Л.С., Стонкус О.А. <i>Синтез серебросодержащих катализаторов на основе пористого блочного диоксида кремния для реакции низкотемпературного окисления СО</i>	45
Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Восмериков А.В., Барбашин Я.Е. Пористая металлокерамика СВС для блочных каталитических систем	47
Мироненко О.О., Котолевич Ю.С., Супрун Е.А., Стонкус О.А., Саланов А.Н., Зайковский В.И., Цырульников П.Г. Исследование 1% Р d /стеклоткань и 1% Р d /5% γ -Al $_2$ О $_3$ /стеклоткань ПСТ-катализаторов селективного жидкофазного гидрирования ацетилена	49
Мухамбетов И.Н., Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Залялиев Р.Ф. <i>Увеличение активности оксида алюминия</i> в процессе скелетной изомеризации н-бутенов путём его гидротермальной обработки	51
Мусич П.Г., Косова Н.И. Изменение состава и пористой структуры катализаторов в процессе получения диметилового эфира из CO и H_2	52
Мясниченко В.С., Старостенков М.Д. <i>Зависимость стабильности модельных кластеров золота и серебра от формы их поверхности</i>	54
Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И., Грибов Е.Н., Фурсенко Р.В. <i>Родиевые катализаторы гидролиза боргидрида натрия: влияние свойств носителя на активность</i>	55
Озерова А.М., Симагина В.И., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Булавченко О.А., Келлерман Д.Г. Исследование кобальтборидных катализаторов, формирующихся in situ в среде гидролиза $NaBH_4$ и NH_3BH_3	57
Попок В.Н. Низкотемпературные высокоэнергетические материалы для синтеза каталитически активных соединений в волне горения	59
Потемкин Д.И., Снытников П.В., Семитут Е.Ю., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Веньяминов С.А., Собянин В.А. <i>Биметаллические Аи-Си катализаторы, полученные с использованием двойных комплексных солей</i>	60
Сергеев М.О., Антонов А.Ю., Ревина А.А., Боева О.А. <i>Физико-химические свойства наночастиц металлов, полученных в обратномицеллярных системах</i>	62
Супрун Е.А., Саланов А.Н. Исследование окисления поликристаллического палладия в атмосфере кислорода методами РЭМ и ЭДС	63
Якимчук Е.П., Кривенцов В.В., Симакова И.Л., Новгородов Б.Н., Нечепуренко С.Ф., Чистяков А.В., Голубев К.В., Чудакова М.В., Мурзин В.Ю., Цодиков М.В., Николаев С.А., Simakov A., Smolentseva E., Estrada M., Fuentes S., Simakova O.A., Murzin D.Yu. <i>XAFS-исследование активного компонента наноразмерных золотых катализаторов</i>	65
Якимчук Е.П., Кривенцов В.В., Новгородов Б.Н., Симакова И.Л., Кочубей Д.И., Володин А.М., Бекк И.Э., Аксенов Д.Г., Зюзин Д.А., Нечепуренко С.Ф., Чистяков А.В., Голубев К.В., Федотов А.С., Чудакова М.В., Мурзин В.Ю., Цодиков М.В. Изучение состояния и локального окружения палладия в модельных катализаторах по данным метода XAFS спектроскопии	66

Железнова А.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. Синтез мелкодисперсного катализатора состава $CuO-Al_2O_3$

СЕКЦИЯ 2 «КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ» Афанасьев Д.С., Кузнецова Н.И., Лисицын А.С. Высокоактивный серебряный катализатор низкотемпературного окисления СО	69 70
Генджалиева И.Ш., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф. <i>Конверсия метанола в ароматические углеводороды на цеолитах</i>	72
Арапова М.В., Мезенцева Н.В., Садыков В.А. <i>Синтез и исследование композитных материалов со смешанной проводимостью на основе манганитов La и Bi</i>	73
Богомолова М.Н., Якимов Р.В., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Березовский А.Ю., Ковшов Ю.А. <i>Экологически</i> безопасный способ очистки полимеризационного оборудования	74
Бренчугина М.В., Буйновский А.С. Перспективы использования ураноксидных катализаторов в процессах очистки производственных вод от метанола	75
Чичкань А.С., Чесноков В.В., Зайковский В.И., Пармон В.Н. P азработка алюмосиликатных фильтров на основе композитов V H T - SiO_2 для очистки промышленных сточных вод	76
Дайбова Е.Б., Минакова Т.С., Екимова И.А., Захаренко В.С. Кислотно-основные и фотосорбционные свойства порошкообразных образцов диоксида титана и оксида магния	77
Дериглазов В.В., Фалеев С.А. Увеличение срока службы платиносодержащих катализаторов риформинга за счет оптимизации подачи хлора в реакторы	79
Фахрутдинова Е.Д., Шабалина А.В., Баталова В.Н., Мокроусов Г.М. Синтез фотокатализаторов на основе оксидов титана, цинка и меди для выделения водорода при разложении органических соединений в воде	81
Федяева И.М., Новиков А.А. <i>Оценка потенциального выхода углеводородных продуктов в GTL-процессах</i>	82
Гордеев А.В., Гордеева О.С., Крейкер А.А., Павлицкий Н.О., Мерк А.А., Князев А.С. <i>Влияние условий</i> приготовления на активность молибденсодержащих катализаторов метатезиса пропилена	84
Ибрагимов А.А., Ахметов А.В., Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Ахметов А.Ф. <i>Изомеризация прямогонной нафты на ионной жидкости</i>	86
Компаниец И.И., Лобанова А.А., Лапина Ю.Т., Роготовская Н.В. <i>Гетерогенный катализ в реакциях заместительного гидрогенолиза</i>	87
Козлов В.В., Восмериков А.В. Получение компонентов моторного топлива из мазута усинской нефти	88
Кривцов Е.Б., Головко А.К. <i>Сравнение изменений группового состава дизельного топлива в процессах гидроочистки и окислительного обессеривания</i>	89
Назаров М.В., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Ламберов А.А. <i>Увеличение срока службы промышленного катализатора селективного гидрирования ацетилена</i>	92
Овчеренко А.А., Крейкер А.А., Харламова Т.С., Магаев О.В. <i>Каталитическая очистка сбросовых газов производства глиоксаля</i>	93
Попов М.В., Курмашов П.Б., Бугров В.В., Максименко В.В., Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г. Влияние давления и частоты вибрации на процесс получения водорода и нановолокнистого углерода пиролизом метана на Ni-содержащем катализаторе	95
Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. Окисление 2,3,6-триметилфенола в присутствии растворов гетерополикислот в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон – ключевой полупродукт синтеза витамина E	97
Самойлов А.В., Водянкин А.А., Никитич М.П., Водянкина О.В. Слоевые структуры на базе диоксида титана. Получение и применение	99
Семакин С.В., Долганов И.М., Киргина М.В. Повышение эффективности работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов в производстве линейных алкилбензолов	100

Шалыгин А.С., Ковалев Е.В., Каичев В.В., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С. <i>Новые рутений-титановые катализаторы оксихлорирования углеводородов</i>	102
Шамсутдинова А.Н., Величкина Л.М., Госсен Л.П., Восмериков А.В. <i>Изомеризация н-октана на высококремнеземном цеолите</i>	104
Сморыгина К.С, Роот Л.О., Ильин А.П. Каталитическое влияние добавки порошка хрома на горение нанопорошка алюминия в воздухе	106
Снытников П.В., Зырянова М.М., Амосов Ю.И., Беляев В.Д., Киреенков В.В., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Собянин В.А. <i>Каталитическая переработка попутного нефтяного газа для питания энергоустановок</i>	107
Трушков П.В., Восмерикова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В. <i>Превращение этана в ароматические</i> углеводороды на Zn-содержащих пентасилах	109
Трусов А.В., Иванов С.Ю., Романовский Р.В. <i>Восстановление платиновых катализаторов процесса дегидрирования высших парафинов</i>	111
Вашурин А.С., Пуховская С.Г. Катализ реакции окисления диэтилдитиокарбамата водорастворимыми порфиринами	113
Зырянова М.М., Снытников П.В., Амосов Ю.И., Кузьмин В.А., Шигаров А.Б., Кириллов В.А., Веньяминов С.А., Собянин В.А. <i>Разработка реактора и катализатора избирательного метанирования СО</i>	114
СЕКЦИЯ 3 «КИНЕТИКА И МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ» Барабанов А.А., Микенас Т.Б., Захаров В.А. Кинетические исследования полимеризации этилена на титанмагниевых катализаторах по данным о числе и реакционной способности активных центров	116 117
Белинская Н.С., Фетисова В.А. Оптимизация процесса производства синтетических моющих средств методом математического моделирования	118
Быкова Т.А., Тихомирова И.Н., Кочнев А.И., Рахматуллин А.И. Моделирование процесса полимеризации диеновых углеводородов на неодимсодержащей каталитической системе	119
Долганова И.О. <i>Разработка подхода к формализации схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом</i>	121
Шамсиев Р.С., Дробышев А.В. Моделирование каталитической циклодимеризации норборнадиена на гидридном комплексе $Ni(I)$	123
Горда Е.О., Чеканцев Н.В. <i>Оценка эффективности технологических схем процесса изомеризации с использованием компьютерной моделирующей системы</i>	124
Уваркина Д.Д., Гынгазова М.С. <i>Моделирование работы реакторов риформинга с движущимся слоем катализатора</i>	126
Киргина М.В., Долганов И.М., Семакин С.В. Оптимизация тепловых режимов работы сопутствующего оборудования реакторного блока каталитического процесса дегидрирования высших парафинов	128
Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б. <i>Математическое моделирование процесса каталитической гидроочистки</i> дизельного топлива	130
Ларина Е.В., Чечиль Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф. Роль основания в реакции Сузуки-Мияуры	132
Петров Р.В., Решетников С.И. <i>Моделирование процесса регенерации закоксованного хроммагниевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан</i>	134
Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. <i>Исследование кинетики газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) на хромалюминиевом катализаторе</i>	135
Попок Е.В., Кравцов А.В., Юрьев Е.М. Исследование катализаторов низкотемпературного синтеза метанола с использованием методов квантовой химии	136

Продан В.И. Дериглазов В.В. <i>Мониторинг работы установки каталитического риформинга бензинов Л-35-11/600 методом математического моделирования</i>	138
Шамсиев Р.С. Механизм каталитического декарбоксилирования жирных кислот на палладии. Моделирование методом DFT	140
Шамсиев Р.С., Беренблюм А.С. Сравнительное квантово-химическое исследование декарбонилирования пропионовой кислоты на кластерах M_4 (M = Ni , Cu , Pd , Pt)	141
Станкевич В.С., Романенко С.В., Несын Г.В. <i>Разработка кинетической модели процесса полимеризации</i> гексена на трихлориде титана в диффузионной области	142
Зажигалов С.В., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н. Математическое моделирование мультидисперсной адсорбционно-каталитической системы для очистки отходящих газов от органических примесей	144



Математическое моделирование каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии

Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, 634050, пр-т Ленина, д. 30

ivashkinaen@tpu.ru

В середине двадцатого века стало развиваться новое научное направление - «Математическое моделирование химических процессов»[1] и Кафедра химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ стала основоположником создания методологии моделирования многокомпонентных каталитических процессов примере нефтепереработки и нефтехимии. Результаты решения этой фундаментальной проблемы кинетического описания многокомпонентных каталитических процессов внедрены И изложены В Инновационность этих методов базируется не только на глубоких знаниях научных основ катализа, технологии и моделирования, но и на внедрении их на производствах. При этом возникает обратная связь между научной разработкой и промышленной эксплуатацией, рис. 1.

Так, на основе сочетания вычислительного и натурного эксперимента нами была разработана кинетическая модель процесса риформинга бензинов, в основе которой лежит учет реакционной способности компонентов исходного сырья и активности катализатора [2]. Эта модель базового для российской нефтепереработки процесса, чувствительная к изменению химического состава сырья, внедрена на ряде российских НПЗ (ООО «КИНЕФ», Омский НПЗ, Комсомольский НПЗ, Ачинский НПЗ, Стрежевской и др.).

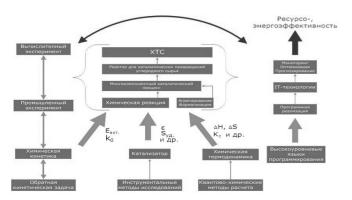


Рис. 1. Этапы инновационного подхода к моделированию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии

Промышленное использование математической модели приводит к постановке новых научных задач: 1) тестирование каталитических систем с учетом специфики технологии конкретного НПЗ и состава

перерабатываемого сырья; 2) прогнозирование работы катализаторов в реальных условиях их эксплуатации; 3) оптимизация конструкции каталитических реакторов; 4) мониторинг работы промышленных установок.

Так, расчётами на модели нами впервые были оценены эксплуатационные свойства нового катализатора риформинга серии ПР – разработки ИППУ СО РАН. Показано, что по активности и селективности этот катализатор не уступает импортным, а по стабильности превосходит аналоги. В дальнейшем наши расчеты подтвердились на практике: на Лисичанском заводе катализатор проработал более 10 лет, на Киришском заводе катализатор этой же серии проработал более 12 лет [3].

Расчет одного из вариантов реконструкции реактора риформинга, предусматривающего смену направления движения газосырьевого потока от периферии к центру на обратное, показал, что эффективность использования слоя катализатора возрастет. Внедрение полученных результатов на практике (на Саратовском НПЗ) позволило в результате реконструкции внутренней конструкции реакторов риформинга повысить выход риформата на 3-5% с октановым числом 93 пункта [4] за счет снижения коксоотложений на катализаторе.

Развитие данного научного подхода к моделированию нестационарных каталитических процессов обеспечило возможность создания математических моделей фракции процессов изомеризации пентан-гексановой углеводородов решения задач повышения эффективности переработки легкой бензиновой фракции, рассчитывать и прогнозировать целом химикотехнологическую систему производства высокооктанового экологически чистого топлива.

Таким образом, математические модели реакторных процессов нефтепереработки и нефтехимии являются надежным инструментом для повышения энерго- и ресурсоэффективности промышленных процессов переработки углеводородного сырья.

Вместе с тем, основной сложностью при моделировании превращений высококипящих фракций углеводородов является оценка термодинамики и кинетически реакций. Для решения таких задач мы используем современные пакеты прикладных программ, реализующие квантов-химические методы моделирования — Gaussin, Hyper Chem и др. [5]. Так, нами впервые с использованием методов квантовой химии рассчитаны значения термодинамических параметров реакций,

протекающих в процессах дегидрирования высших алканов C_9 - C_{14} , гидрирования высших алкадиенов и алкилирования бензола полученными алкенами C_9 - C_{14} .

Схемы механизма превращений углеводородов (рис. 2) учитывают различие реакционной способности в зависимости от принадлежности к гомологической группе, длины и строения молекул.

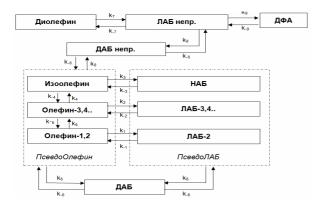


Рис. 2. Формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола высшими алкенами: Олефин-1,2 - олефины С₁₀-С₁₄ неразветвленного строения с двойной связью у первого и второго атома углерода; Олефин-3,4.. олефины С₁₀-С₁₄ неразветвленного строения с двойной связью у третьего и последующих атомов углерода; Изоолефин олефины С₁₀-С₁₄ разветвленного строения (вне зависимости от положения двойной связи; НАБ (нелинейный алкилбензол) алкилбензолы с боковой цепью разветвленного строения вне зависимости от места присоединения бензольного кольца; ЛАБ_{непр} – алкилбензолы с непредельной боковой цепью вне зависимости от ее разветвленности и положения бензольного кольца; **ЛАБ-2** – 2-фенилалканы; **ЛАБ-3,4..** – 3,4.фенилалканы; ДАБ – диалкилбензолы вне зависимости от строения боковых цепей и положения бензольного кольца; ДАБ непр. диалкилбензолы с непредельной боковой цепью; Диолефин сумма диолефинов нормального и изо-строения; ДФА лифенилалканы: псевдоЛАБ – включает ЛАБ-2, ЛАБ-3.4... НАБ: псевдоОлефин – включает олефин-1,2, олефин-3,4, изоолефин.

Таблица. Константы скоростей реакций

Таолица. Константы скоростси реакци		O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
	Константа скорости	
Реакция	Прямая	Обратная
	реакция	реакция
Бензол+Олефин-1,2 ↔ ЛАБ-2	7,40·10 ⁻⁵	7,28·10 ⁻⁵
Бензол+Олефин-3,4 ↔ ЛАБ-3,4	4,33.10-4	4,29.10-4
Бензол+Изоолефин ↔ НАБ	1,291·10 ⁻⁴	1,288·10 ⁻⁴
Олефин-3,4 ↔ Изоолефин	1,857·10 ⁻²	1,859·10 ⁻²
Олефин-1,2 ↔ Олефин-3,4	5,22.10-3	5,24.10 ⁻³
ПсевдоЛАБ+ПсевдоОлефин ↔ ДАБ	9,70.10-7	9,60.10 ⁻⁷
Бензол+Диолефин \leftrightarrow ЛАБ непр	2,59·10 ⁻³	2,58·10 ⁻³
$ЛAБ_{\text{непр}}$ +ПсевдоОлефин $\leftrightarrow \overline{Л}AБ_{\text{непр}}$	3,744.10-2	3,743·10 ⁻²
Бензол+ЛАБ \leftrightarrow ДФА	1,242·10 ⁻³	1,244.10-3

Математические модели реакторов трех базовых процессов, вовлеченных в производство линейных алкилбензолов – полуфабрикатов синтетических моющих средств, (1) адекватно описывают каталитические превращения углеводородов и были использованы для решения важных производственных задач.

$$\begin{cases}
G \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^{n} r_j a_j \\
G \frac{\partial T}{\partial z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \sum_{j=1}^{n} (\Delta H_j r_j) \\
C_n \rho
\end{cases} ,$$
(1)

где C_i — концентрация i-го углеводорода, моль/м 3 ; V — объем катализатора, м 3 ; a — коэффициент дезактивации катализатора коксом; r_j — скорость j-й реакции, моль/м 3 -ч; G — часовой расход сырья, м 3 /ч; z — «приведенное время» или суммарный объем переработанного сырья, м 3 , z = G-t; t — время, ч; N — количество реакций; T — температура процесса, K; ΔH_j — тепловой эффект реакции, Дж/моль; C_p — теплоемкость смеси, Дж/кг-K; ρ — плотность смеси, кг/м 3 .

Так, оптимизация режима подачи воды в реактор в зависимости от степени дезактивации катализатора коксогенными соединениями (результаты внедрены на заводе ЛАБ-ЛАБС ООО «КИНЕФ») обеспечила увеличение длительности рабочего цикла катализатора дегидрирования на 15-20%. При этом повысилась среднесуточная выработка линейного алкилбензола (ЛАБ) с 177,45 до 178,40 тонн, снизилась средняя концентрация побочных продуктов диолефинов с 0,62 до 0,59 мас.%.

Таким образом, развитие подхода к моделированию многокомпонентных каталитических процессов нефтепереработки и нефтехимии обеспечило создание принципиально нового инновационного метода математического моделирование на физико-химической основе процессов глубокой переработки углеводородного сырья.

- [1] Слинько М. Г., Нелинейная динамика в катализе, *Катализ в промышленности*, № 1, стр. 21-27, **2006**
- [2] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Костенко А.В., Юрьев Е.М., Бесков В.С., Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья, *Катализ в промышленности*, № 6, стр. 41-46, **2008**
- [3] Шарова Е.С., Каракулов А.Г., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Климова Е.С., Выбор критерия оценки эффективности использования Рt-катализаторов в процессе риформинга, Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, №.3, стр. 3-7, 2011
- [4] Кравцов А.В., Белый А.С., Иванчина Э.Д., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Костенко А.В., Шарова Е.С., Чеканцев Н.В., Оптимизация внутренних устройств реакторов риформинга и изомеризации с радиальным направлением движения сырья методом математического моделирования, Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, № 3, стр. 36-44, 2009
- [5] Францина Е.В., Афанасьева Ю.И., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Термодинамический анализ процесса дегидрирования высших парафинов С9-С14 нормального строения, Известия Томского политехнического университета, т.318, № 3, стр. 80-89, 2011
- [6] Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Кравцов А.В., Козлов И.А., Фетисова В.А., Промышленный мониторинг работы установки по получению моноолефинов с применением

Катализаторы и процессы получения экологически чистых компонентов бензинов

Лавренов А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Нефтезаводская, 54

lavr@ihcp.oscsbras.ru

Современный уровень требований к качеству моторных топлив определяется не столько необходимостью обеспечения эксплуатационных их основных характеристик, сколько экологической безопасностью работы транспортных двигателей. Рядом действующих и перспективных стандартов ужесточены требования к содержанию ароматических углеводородов, особенно бензола, и сернистых соединений в составе товарных бензинов. что вызывает проблему гармонизации бензинового фонда отечественных НПЗ, решение которой основано на проведении модернизации действующих производств, а главное на внедрении новых процессов и катализаторов.

Основным путем решения проблемы получения высокооктановых бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов является вовлечение в их состав оксигенатов, продуктов алкилирования изобутана алкенами и изомеризации алканов С5-С6. В последние годы к алкилированию и изомеризации добавились также гидроолигомеризации процессы гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Общей чертой этих технологий получение не вызывающих экологических углеводородов насыщенной природы – изоалканов и циклоалканов, октановые характеристики позволяют заметно снижать долю аренов в бензинах.

практически значимые процессы насыщенных углеводородных компонентов с высоким числом связаны необходимостью присутствия водорода в реакционной среде и базируются на использовании бифункциональных катализаторов, сочетающих в себе гидро-, дегидрогенизационные и кислотные функции. Последние реализуются за счет анион-модифицированных использования металлов или цеолитов [1]. Функции вовлечения или образования водорода регулируются вводимым катализаторы металлическим компонентом, в качестве которого используется платина и реже палладий или никель. В зависимости от условий процесса и кислотных свойств носителя металлический компонент может играть роль как основного активного компонента катализатора, так вспомогательного. Например, для

высокотемпературной (350-500°C) изомеризации алканов на катализаторах типа $Pt/F/Al_2O_3$ основные стадии превращения углеводородов связаны дегидрированием/гидрированием на дисперсных частицах металла, а кислотные функции носителя обеспечивают протекание скелетных превращений промежуточно образующихся алкенов.

Для низко- и среднетемпературных катализаторов изомеризации алканов $(100-200^{\circ}C)$. В которых металлический компонент – платина – распределен по поверхности сильнокислотной матрицы хлорированного оксида алюминия или сульфатированного оксида циркония, определяющими В углеводородов являются уже кислотные свойства. В этом случае функции металла сводятся только к активации молекулярного водорода, что обеспечивает высокую скорость насыщения образовавшихся на кислотных центрах изоалкильных катионов и сводит к минимуму их превращения в побочных реакциях.

Олним первых процессов получения бензинов высокооктановых компонентов является олигомеризация легких алкенов С₃-С₄, которая была освоена в промышленном масштабе в 1940-х годах. В качестве катализаторов олигомеризации в основном используются кремнийфосфатные системы (140-200°C, 4,0-8,0 МПа). Считается, что высокая активность этих систем, низкая стоимость и возможность непрерывного использования в течение 10-12 месяцев окупают свойственные им «цементацию» катализаторной массы и технически сложную разгрузку реакционных аппаратов. Новым вариантом применения олигомеризации алкенов для получения бензиновых топлив являются технологии, дополненные стадией гидрирования алкенов С₆-С₈ в соответствующие изоалканы. В этом случае удается получать компоненты с ИОЧ 80-100, качественно идентичные продуктам алкилирования. Новые версии катализаторов олигомеризации базируются использовании сульфоновых смол, цеолитов и анионмодифицированных оксидов алюминия, циркония, титана. В наших работах [2, 3] в качестве активного катализатора олигомеризации бутенов было предложено использовать боратсодержащий оксид алюминия.

Современное промышленное алкилирование принципиально отличается процессов, не ОТ разработанных в начале 1940-х годов и основанных на использовании жилких серной кислот фтористоводородной. технологий Прогресс алкилирования давно связывается с переходом от использования жидких кислот к применению твердых катализаторов, которые могут позволить получить экономические и экологические преимущества. Наиболее перспективными и близкими к промышленному внедрению являются технологии твердокислотного алкилирования, основанные на использовании цеолитов и анион-модифицированных оксидов металлов. Несмотря на значительные усилия, приложенные исследователями, обеспечение стабильности работы твердых катализаторов алкилирования до сих пор остается плохо решенной задачей. Поэтому, начиная с середины 1990-х годов и по настоящее время, основная активность в области алкилирования связана не c попытками совершенствования катализаторов, а ориентирована на создание технологий, изначально предназначенных для «короткоживующей» каталитической системы. При этом наиболее распространенное решение проблемы более быстрой дезактивации катализаторов по сравнению с жидкокислотными и их регенерации решаются путем организации работы катализатора в связанной системе реактор-регенератор и применением гидрогенизационных и экстракционных процедур восстановления активности, для которых используют водород и исходный изобутан. В рамках такой концепции целый ряд зарубежных компаний (UOP, ABB Lummus Global, LURGI и Sud-Chemie AG, Exelus Inc.) разрабатывают варианты алкилирования, альтернативные жидкокислотным процессам. В первой половине 2000-х годов твердокислотный катализатор алкилирования на основе сульфатированного оксида циркония был разработан и в ИППУ СО РАН [4, 5].

Максимально эффективные в отношении достигаемого уровня октановых характеристик продукта процессы изомеризации легких алканов сегодня реализуются с использованием сильнокислотных систем на основе хлорированного оксида алюминия и сульфатированного оксида циркония, модифицированных платиной. Алюмохлоридные катализаторы изомеризации позволяют проводить изомеризацию при температурах 100-150°C с показателями близкими к равновесным значениям. Разработчиками и поставщиками таких катализаторов являются фирмы UOP, Engelhard, Axens.

числу недостатков алюмохлоридных изомеризации относятся высокая чувствительность к примесям, потеря хлора, связанная с этим коррозия оборудования и необходимость его непрерывного восполнения путем дозирования в реакционную систему хлорирующих агентов. Более надежными промышленной эксплуатации сегодня считаются платинусодержащие катализаторы изомеризации основе сульфатированного оксида циркония, высокая активность И селективность действия которых

120-170°C. наблюдаются при температурах Первопроходцем на пути промышленного использования цирконосульфатного катализатора является фирма UOP, внедрившая свою систему LPI-100 в 1996-1997 годах. Несколькими годами позже промышленная версия подобного катализатора (СИ-2) была разработана в России ОАО «НПП Нефтехим» и уже в течение многих лет успешно используется на целом ряде российских НПЗ. Недавно нами была показана возможность эффективного применения для изомеризации цирконосульфатного катализатора, содержащего в качестве металлического компонента вместо платины значительно более дешевый палладий [6].

решением Эффективным задачи ПО снижению содержания бензола в товарных бензинах является применение процесса гидроизомеризации легкой части продуктов риформинга (нк 85°C), который позволяет практически полностью превращать бензол в циклогексан и метилциклопентан, обеспечивая при этом сохранение или даже повышение октанового числа бензиновой фракции, поступающей потом на смешение с оставшейся тяжелой частью продуктов риформинга. В качестве катализаторов для гидроизомеризации после оптимизации химического состава могут быть использованы бифункциональные катализаторы, качественно аналогичные катализаторам изомеризации алканов.

- [1] Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П., Бельская О.Б., Булучевский Е.А., Дуплякин В.К., Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив, *Российский химический журнал*, т. LI, № 4, стр. 75-84, **2007**
- [2] Лавренов А.В., Дуплякин В.К., Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде алюминия, *Кинетика и катализ*, т. 50, № 2, стр. 249-255, **2009**
- [3] Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А., Михайлова М.С., Чумаченко Ю.А., Скорплюк А.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив, *Химия в интересах устойчивого развития*, т. 19, № 1, стр. 87-95, **2011**
- [4] Лавренов А.В., Перелевский Е.В., Финевич В.П., Зайковский В.И., Паукштис Е.А., Дуплякин В.К., Бальжинимаев Б.С., Алкилирование изобутана бутенами на цирконийсульфатных катализаторах, Журнал прикладной химии, т. 76, № 4, стр. 570-578, 2003
- [5] Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дуплякин В.К., Твердокислотное алкилирование изобутана бутенами: путь от выяснения причин быстрой дезактивации катализаторов к технологическому оформлению процесса, *Катализ в промышленности*, № 1, стр. 28-38, **2009**
- [6] Belskaya O.B., Danilova I.G., Kazakov M.O., Gulyaeva T.I., Kibis L.S., Boronin A.I., Lavrenov A.V., Likholobov V.A., Investigation of Active Metal Species Formation in Pd-Promoted Sulfated Zirconia Isomerization Catalyst, *Applied Catalysis A: General*, vol. 387, no. 1-2, pp. 5-12, 2010

Использование нестационарного состояния катализатора для управления протеканием реакций

Решетников С.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5

Reshet@catalysis.ru

Поиск путей повышения эффективности проведения реакций является одной из наиболее актуальных задач в современной науке о катализе. Увеличение активности/селективности реакций может быть направлено по пути (i) улучшения свойств катализатора или (ii) разработки принципиально новых подходов их осуществления.

Экспериментальные и теоретические исследования, выполненные в последние десятилетия, показали, что нестационарное состояние катализатора может быть использовано для увеличения эффективности протекания каталитических процессов. Физической основой нестационарного катализа является возможность регулирования реакционными условиями соотношение между адсорбированными комплексами на поверхности катализатора, что позволяет в ряде случаев увеличить выход целевого продукта. В стационарных условиях это слелать невозможно, поскольку все каталитического цикла находятся в квазиравновесии.

Нестационарное состояние катализатора может поддерживаться следующими способами:

- (i) периодическим изменением концентраций реагентов и/или газового потока на входе в неподвижный слой катализатора (временное регулирование) или
- (ii) перемещением катализатора в поле изменяющейся концентрации реагентов или температуры (пространственное регулирование).

Первый способ лежит в основе реверс-процесса и процессов с колебанием концентрации реакционной смеси на входе в реактор (forced oscillations). К последнему способу относится проведение процессов в двухзонном циркулирующем псевдоожиженном слое или в двухреакторной системе с циркуляцией катализатора между реакторами. В этом случае сам процесс протекает стационарно, т.е. входные и выходные характеристики реактора не меняются во времени, но катализатор находится в нестационарном состоянии.

Пространственное регулирование позволяет разделить протекание каталитической реакции на отдельные стадии, например, стадию окисления и стадию восстановления. Это представляет особый интерес для катализаторов на основе оксидов металлов, которые в своем большинстве

имеют нестехиометрический состав. Отношение металла к кислороду у них зависит от температуры и состава окружающей среды. Поэтому существует зависимость между реакциоными условиями и степенью окисления катализатора и, как следствие, состоянием катализатора, влияющим на его активность и селективность.

Таким образом, <u>управление</u> скоростью и селективностью реакции заключается в пространственном или временном регулировании нестационарного состояния катализатора с целью его поддержания в более активном/селективном состоянии.

Экспериментальные работы, посвященные проведению реакций в условиях нестационарного катализа, активно ведутся в последнее время. В литературе имеется упоминание более чем о трех десятках различных реакций, в которых экспериментально обнаружено увеличение выхода целевого продукта при осуществлении в нестационарных условиях. Среди них парциального окисления углеводородов, синтез метанола, синтез аммиака, процесс Клауса, восстановление NO_х аммиаком, процесс Фишера-Тропша и др.

Однако, работы, посвященные анализу кинетических моделей и направленные на выявление высокоселективного/ влияющих формирование активного состояния катализатора, крайне немногочисленны, что связано, по-видимому, отсутствием нестационарных кинетических реакций.

В лекции рассмотрены результаты математического ряда реакций, протекающих нестационарных условиях - как в реакторе с кипящим слоем, так и в системе, состоящей из двух реакторов и циркуляцией катализатора между ними (двухреакторной Основное внимание уделено кинетических факторов и технологических параметров, управляющих нестационарным состоянием катализатора. Показано преимущество осуществления ряда реакций при их проведении в нестационарных условиях по сравнению с традиционным способом - реактором с неподвижным слоем катализатора.

Изотопно-кинетические методы в гетерогенном катализе

Садовская Е. М.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

sadovsk@catalysis.ru

Изотопно-кинетические методы являются одними из наиболее эффективных методов исследования механизмов каталитических реакций. Основное их преимущество заключается в том, что, являясь по сути нестационарными (релаксационными), они позволяют проводить кинетические исследования в стационарных равновесных условиях, когда скорости всех стадий реакции, концентрационный состав реагентов, продуктов промежуточных веществ, а также состояние катализатора в целом остаются неизменными. Основная идея изотопно-кинетического эксперимента заключается в следующем: в установившемся режиме протекания реакции или в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия скачкообразно изменяется изотопный состав одного из реагентов и с помощью масс-спектрометра регистрируются изменения концентрации изотопной метки во всех компонентах газовой смеси, так называемые изотопные кривые отклика. На основании качественного и количественного анализа полученных кривых отклика определить концентрации онжом поверхностных комплексов, образующихся при адсорбции этого реагента и в ходе его дальнейших превращений в продукты реакции, механизм превращений, а также константы скоростей отдельных стадий реакции. Кроме того, при исследовании реакций на оксидах, проводимых с использованием меченого кислорода 18О, можно оценить коэффициенты диффузии кислорода в объеме оксида, что имеет принципиальное значение для ряда каталитических

Среди различных кинетических методов использующих изотопы можно выделить два наиболее распространенных и детально разработанных:

- 1) метод исследования реакций изотопного обмена в условиях адсорбционно-десорбционного равновесия в закрытом реакторе, ориентированный на изучение процессов адсорбции и известный в русскоязычной литературе под названием изотопно-кинетический метод Музыкантова-Борескова [1];
- 2) метод исследования динамики изотопного переноса в стационарных условиях протекания реакции, ориентированный на изучение собственно механизма и кинетики протекания реакции. Этот метод, основоположником которого считается Хеппел [2], известен в зарубежной литературе под названием SSITKA Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (устоявшегося русскоязычного названия пока нет).

Исторически оба эти метода развивалась параллельно и, поскольку в первом случае эксперименты проводились в закрытых реакторах в условиях вакуума, а во втором в проточных реакторах при атмосферном давлении, результаты этих исследований было очень сложно состыковать. В связи с этим, в последние годы исследование реакций изотопного обмена все чаще проводят в проточных реакторах в условиях максимально приближенных к реакционным. Естественно, это затрудняет методику анализа изотопных кривых отклика и увеличивает расход изотопов, но с другой стороны, позволяет использовать данные по изотопному обмену при интерпретации данных SSITKA (а также других кинетических экспериментов), что существенно повышает информативность И достоверность результатов кинетического исследования.

В лекции будут подробно рассмотрены различные методические аспекты проведения изотопнокинетических экспериментов (изотопный обмен в закрытом и проточном реакторе, SSITKA) и их математического моделирования, а также приведены конкретные примеры таких исследований, реализованные в Институте катализа СО СО РАН в сотрудничестве с французскими (Institut de Recherches sur la Catalyse) и немецкими (Universität Leipzig) коллегами [3-7].

Благодарности

Исследования выполнены при поддержке грантов РФФИ 11-03-00584-а. РФФИ-CNRS 09-03-93112. OCMOL FP7.

- [1] Музыкантов В.С., Поповский В.В., Боресков Г.К., *Кинетика* и катализ, т. 5, № 4, стр. 624, **1964**
- [2] Happel J., Isotopic Assessment of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, New York, **1986**.
- [3] Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Pinaeva L.G., et al, *Journal of Catalysis*, vol. 201, pp. 159, **2001**
- [4] Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Pinaeva L.G., et al, *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 179, **2004**
- [5] Sadovskaya E. M., Ivanova Y. A., Pinaeva L. G., et al, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 4498, 2007
- [6] Bal'zhinimaev B.S., Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Chemical Engineering Journal, vol. 154, pp. 2, 2009
- [7] Suprun W., Sadovskaya E., Rudinger C., et al, Applied Catalysis A: General, vol. 391, pp. 125, 2011

Научные основы дизайна структурированных катализаторов трансформации природного газа в синтез-газ

Садыков В.А.

Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

sadykov@catalysis.ru

нанокристаллических/ Контролируемый дизайн нанокомпозитных материалов с высокой подвижностью кислорода, отличающихся высокой эффективностью и устойчивостью к зауглероживанию, является одной из наиболее важных задач при разработке катализаторов превращения различных топлив, в том числе природного газа, в синтез-газ и водород путем селективного паровой и углекислотной окисления, конверсии. характеристик Специфика функциональных нанокомпозитных материалов в значительной мере определяется межфазными/нанодоменными границами, которые могут служить каналами быстрого транспорта кислорода и обеспечивать возникновение на поверхности специфических центров активации реагентов стабилизации/трансформации промежуточных веществ. Химический состав и локальная структура таких границ, контролирующие их свойства, определяются природой сосуществующих фаз, так и степенью их взаимодействия (эпитаксия, перераспределение компонентов между фазами), зависящей от размеров разупорядочения нанодоменов, их метола приготовления.

В данной лекции обобщены результаты многолетних систематических исследований по дизайну нанокомпозитных материалов на основе сложных оксидов со структурами перовскита (смешанные манганитыхромиты и ферриты-никелаты редкоземельных элементов) и флюорита (допированные церий-циркониевые твердые растворы), промотированных металлами платиновой группы и/или никелем [1,2].

Для приготовления нанокристаллических сложных оксидов и их нанокомпозитов использовался метод полимеризованных комплексных предшественников, металлы наносились пропиткой или вводились в объем фазы перовскитного предшественника. Активные компоненты наносились на блочные теплопроводные носители на основе фольги и сеток из фехрали, деформационно упрочненного Ni-Al пеносплава и были испытаны как в разбавленных, так и в реальных смесях в пилотных реакторах. Генезис реальной структуры нанокомпозитных/нанокристаллических катализаторов

был детально изучен с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения элементным анализом, РФА, EXAFS. Поверхностные свойства были изучены с помощью РФЭС и ИКС адсорбированной молекулы-теста СО, кислородная подвижность - с помощью изотопного гетерообмена кислорода и его термопрограммированной десорбции. Реакционная способность кислорода была оценена с помощью восстановления Н2, СО и СН4, в том числе с использованием микрокалориметра для оценки теплот реакции и прочности связи кислорода. Реокисление кислородом, СО2 или Н2О восстановленных или доведенных до стационарного состояния в реакциях трансформации метана в синтез-газ образцов было использовано для оценки реакционной способности центров активации окислителей, поверхности В содержания и реакционной способности углеродистых отложений.

В лекции будут рассмотрены следующие основные тенденции и закономерности дизайна данных типов нанокомпозитных материалов:

- 1. Влияние состава и метода приготовления нанокомпозитных активных компонентов на размеры доменов/кластеров отдельных фаз и однородность их пространственного распределения;
- 2. Эффекты взаимодействия между доменами разных фаз на состав/структуру межфазных/нанодоменных границ (стыковка решеток, гетероэпитаксия, перераспределение элементов между доменами, образование поверхностных слоев измененного состава и структуры; декорирование частиц одной фазы фрагментами другой);
- 3. Влияние протяженности и состава доменных/межфазных границ на подвижность кислорода, эффективность активации реагентов/трансформации интермедиатов и каталитические свойства;
- 4. Специфика механизма и кинетики реакций трансформации метана в синтез-газ на нанокомпозитных катализаторах с высокой подвижностью кислорода;
- 5. Взаимосвязь изменения состава, микроструктуры, и функциональных характеристик нанокомпозитных материалов в результате воздействия реакционной среды.

Будут приведены примеры успешного использования оптимизированных процедур и составов нанокомпозитных материалов для приготовления высокоэффективных и стабильных к зауглероживанию структурированных катализаторов процессов трансформации природного газа в синтез-газ.

Использование методов математического моделирования позволило описать процессы трансформации метана в синтез-газ в пилотных реакторах на структурированных катализаторах как в стационарных, так и пусковых режимах с учетом процессов тепло- и массопереноса, что позволяет провести необходимое масштабирование реакторов до промышленного уровня.

Благодарности

Данная программа исследований поддерживалась рядом международных (INTAS, ISTC 2529, 3234, NATO SFP 980878, OCMOL, SOFC 600) и российских (Интеграционные проекты CO PAH 95 и 57, проект

Президиума РАН 57, проектами федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России») проектов.

Цитируемая литература

- [1] Sadykov V., Bobrova L., Pavlova S., Simagina V., Makarshin L., Parmon V., Ross J.R.H., Mirodatos C., Van Veen A.C., Khristolyubov A.P., Syngas Generation from Hydrocarbons and Oxygenates with Structured Catalysts, Chapter in Book "Syngas: Production Methods, Post Treatment and Economics", Editors: Adorjan Kurucz and Izsak Bencik, Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, ISBN: 978-1-60741-841-2, pp. 53-140, 2009
- [2] Sadykov V., Mezentseva N., Alikina G., Bunina R., Pelipenko V., Lukashevich A., Vostrikov Z., Rogov V., Krieger T., Ishchenko A., Zaikovsky V., Bobrova L., Ross J., Smorygo O., Smirnova A., Rietveld B., Berkel F., Nanocomposite catalysts for steam reforming of methane and biofuels: Design and performance, in Book "Nanocomposite Materials, Theory and Applications", published by INTECH, Austria, Vienna, ISBN 978-953-307-165-7, pp. 909-946, 2011

Кинетические модели Монте-Карло для описания волновой и автоколебательной динамики в реакции окисления СО на платиновых металлах (монокристаллы Pt(100), Pd(110) и наночастицы палладия)

Елохин^{1,2} В.И.

 1 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. акад. Лаврентьева 5 2 Новосибирский государственный университет, Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2

elokhin@catalysis.ru

Химические волны на поверхности монокристаллов и острий являются следствием взаимодействия процессов диффузии адсорбции, реакции, реконструкции структуры поверхности. помощью кинетического Монте-Карло проведены исследования пространственно-временной динамики реакции окисления CO на монокристаллах Pt(100) и Pd(110). Эти модели отличаются детальными механизмами возникновения колебаний – а) перестройкой структуры поверхности Pt(100) (hex) \leftrightarrow (1×1) под воздействием адсорбции CO, сопровождающейся резким изменением коэффициента прилипания кислорода с 10^{-3} для (hex) до 0.3 для (1 \times 1) и б) чисто кинетическими причинами - изменением каталитических и адсорбционных свойств поверхности частности, коэффициента прилипания кислорода, вследствие сравнительно медленного процесса расходования приповерхностного образования

кислорода $O_{ads} \leftrightarrow O_{sub}$. Обе модели демонстрируют колебания скорости образования СО2 и концентраций адсорбированных веществ в достаточно узком диапазоне изменения температуры и парциальных давлений Колебания сопровождаются реагентов. процессами на модельной поверхности. Доказано наличие зоны реакции при распространении волны кислорода, что подтверждается экспериментальными результатами, полученными с применением методов полевой ионной и электронной микроскопии. Показано, реальной симметрии (анизотропии) монокристалла Pd(110) не влияет на период и амплитуду колебаний, но приводит к образованию эллипсовидных структур кислорода на поверхности. возможность получения широкого спектра химических волн (ячеечные и турбулентные образования, спирали, кольца и полосы) при изменении условий проведения

вычислительного эксперимента. Все эти структуры наблюдались при экспериментальных исследованиях колебательной динамики каталитических реакций. Результаты вычислительных экспериментов и сопоставление с имеющимися в литературе экспериментальными данными опубликованы в [1]-[15].

- [1] Vishnevskii A.L., Latkin E.I., Elokhin V.I., Surface Review and Letters, vol. 2, pp. 459-469, **1995**
- [2] Елохин В.И, Латкин Е.И., Докл. РАН, т. 344, стр. 56-61, 1995
- [3] Елохин В.И, Мышлявцев А.В., Латкин Е.И., Реснянский Е.Д., Шейнин Д.Э., Бальжинимаев Б.С., *Кинетика и катализ*, т. 39, стр. 264-287, **1998**
- [4] Latkin E.I., Elokhin V.I., Matveev A.V., Gorodetskii V.V., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 158, pp. 161-166, 2000
- [5] Latkin E.I., Elokhin V.I., Gorodetskii V.V. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 166, pp. 23-30, 2001
- [6] Елохин В.И., Латкин Е.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В., Кинетика и катализ, т. 44, № 5, стр. 755-763, **2003**

- [7] Latkin E.I., Elokhin V.I., Gorodetskii V.V., *Chemical Engineering Journal*, vol. 91, pp. 123-131, **2003**
- [8] Matveev A.V., Latkin E.I., Elokhin V.I., Gorodetskii V.V., Chemistry for Sustainable Development, vol. 11, pp. 173-180, 2003
- [9] Matveev A.V., Latkin E.I., Elokhin V.I., Gorodetskii V.V. Chemical Engineering Journal, vol. 107, pp. 181-189, 2005
- [10] Elokhin V.I., Gorodetskii V.V., In: Finely Dispersed Particles: Micro-, Nano-, and Atto-Engineering. Surfactant Science, vol. 130. A.M. Spasic, J.-P. Hsu, Eds.; Taylor & Francis, CRS Press: New York, Chapter 7, pp. 159-189, 2005
- [11] Gorodetskii V.V., Elokhin V.I., Bakker J.W., Nieuwenhuys B.E., Catalysis Today, vol. 105, pp. 183-205, 2005
- [12] Elokhin V., Matveev A., Gorodetskii V., Latkin E., Lectures Notes in Computer Science, vol. 4671, pp. 401-409, 2007
- [13] Елохин В.И., Матвеев А.В., Городецкий В.В., *Кинетика и катализ*, т. 50, стр. 46-53, **2009**
- [14] Elokhin V.I., Matveev A.V., Kovalyov E.V., Gorodetskii V.V., Chemical Engineering Journal, vol. 154, pp. 94-106, 2009
- [15] Elokhin V.I., Myshlyavtsev A.V., Catalytic Processes: Nanoscale Simulations. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, vol. II; Taylor & Francis: New York, pp. 782-793, 2009

Секция 1 «Основы создания каталитических систем»

Распределение цезия в многофазном промотированном железооксидном катализаторе

Аниканова Л.Г.

ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет», г. Ярославль, 150023, Московский пр., 88

anikanoval@mail.ru

Железооксидный катализатор, промотированный калием и цезием, многофазен. Целью работы являлось выяснение распределения цезия между фазами каталитически активной ферритной системы.

 β "-полиферриты калия и цезия изоморфны, и можно предположить, что они способны образовывать смешанные фазы с неограниченным соотношением щелочных металлов.

Объектом исследования был смешанный полиферрит калия и цезия со структурой типа β'' -глинозёма $K_{2-z}Cs_zFe^{2+}Fe^{3+}{}_{10}O_{17}$. Увеличение содержания цезия, и, следовательно, величины z в формуле смешанного полиферрита, проводит к увеличению параметра c_o элементарной ячейки полиферрита.

Параметр c_o достигал максимальной величины при значении коэффициента z=1. Это свидетельствует о том, что цезий равномерно распределяется по смешанной фазе, образуя именно соединение состава $K_1Cs_1Fe^{2+}Fe^{3+}_{10}O_{17}$, а не чередующиеся блоки $K-\beta''Fe_2O_3$ и $Cs-\beta''$ Fe_2O_3 .

Параметр c_0 полиферрита калия K- β "Fe₂O₃ начинает расти, как только в калиевую ферритную систему вводят цезий. Это свидетельствует о том, что ион цезия входит в межблочное пространство калиевой в "-фазы. Заметный рост параметра c_o продолжается до достижения коэффициентом Z значения формуле $K_{2-z}Cs_zFe^{2+}Fe^{3+}_{10}O_{17}$ рост после чего размера элементарной ячейки прекращается, остаётся практически неизменным вплоть до z = 2.

Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение параметра $\Delta c_o = 0.018$ нм несопоставимо с разницей в размерах ионов цезия и калия $\Delta c_r = (0.167 - 0.133) \cdot 2 \cdot 3 = 0.204$ нм. Можно утверждать, что большой ион цезия, располагаясь в межблочном пространстве, практически не увеличивает его ширину.

Значительный практический интерес представляло определение количества цезия, которое обеспечит равномерное распределение его ионов по β "-фазе. Элементарный расчёт показывает, что максимальное соотношение Cs:Fe не должно превышать 0,09. В то же время, для обеспечения присутствия цезия во всех каталитически активных кластерах не требуется такого высокого содержания этого иона.

Выяснив особенности формирования смешанной β"полиферритной фазы, мы перешли к изучению характера распределения цезия между моноферритной и полиферритной фазами. Эти исследования проводили для более сложных систем {а $K_{2-z}Cs_zFe^{2+}Fe^{3+}{}_{10}O_{17}+b$ $KFeO_2+e$ $CsFeO_2$ }

Мольную долю цезия увеличивали в ходе эксперимента и измеряли параметр c_o элементарной ячейки полиферрита. Измеряемый параметр начинал расти при появлении в системе цезия, причём наблюдалось аномально быстрое изменение c_o при увеличении z от 0 до 0,25. Последующее увеличение продольного параметра элементарной ячейки происходило более плавно.

Такое поведение было отмечено для трёхкомпонентных систем с различным соотношением полиферритной и моноферритной фаз. По-видимому, для ионов цезия предпочтительно расположение в составе β "-полиферритной фазы. Это связано с тем, что моноферрит цезия крайне неустойчив, поскольку размер Cs^+ близок к верхнему пределу изоморфной заместимости в орторомбической элементарной ячейке $Cs_2Fe_2O_4$.

На нестабильность моноферрита цезия указывают авторы ранее проведённых исследований [1]. Полиферрит $Cs-\beta''Fe_2O_3$ устойчив в восстановительной атмосфере.

Рентгенографический анализ показал, что и в более сложных (четырёхфазных) системах наблюдался быстрый рост параметра c_o , что свидетельствует о вхождении цезия преимущественно в состав смешанной полиферритной фазы.

Установлено, что чистый K- β "Fe₂O₃ не образуется, если в системе присутствует цезий. Моноферрит цезия в ферритной системе отсутствует до тех пор, пока у Cs есть стехиометрическая возможность занимать положение в полиферритной фазе. Исследование влияния количества моноферрита калия на содержание цезия в β "-полиферритной фазе показало, что эти величины изменяются симбатно. То есть калий создаёт высокий химический потенциал щелочного металла в ферритной системе и способствует предпочтительному вхождению цезия в межблочное пространство полиферрита.

Цитируемая литература

[1] Молчанов В.В., Плясова Л.М., Андрушкевич М.М., Устойчивость фазового состава и роль отдельных компонентов катализаторов на основе ферритов щелочных металлов, *Кинетика и катализ*, т. 32, №4, стр.1008-1013,

Модифицирование алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов диоксидом кремния

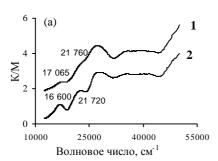
<u>Бекмухамедов</u>¹ Γ .Э., Катаев A.H., Егорова C.P.

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, 420111, ул. Кремлевская, 28

giyjaz413@rambler.ru

Исследовано влияние модифицирования диоксидом кремния на структуру активного компонента микросферического алюмохромового катализатора дегидрирования низших парафинов. Катализаторы были приготовлены по технологии пропитки алюмооксидного носителя по влагопоглощению водными растворами хромового ангидрида и карбоната калия ($Cr_2O_3=9.1$ мас.%, $K_2O=0.9$ мас.%). Каталитические свойства исследовали в реакции дегидрирования изобутана в кипящем слое при 570°C.

Модифицирование катализатора диоксидом кремния приводило к формированию на поверхности большего количества кластеров Cr_2O_3 , активных в реакции дегидрирования низших парафинов. Это подтверждалось данными УФ-Вид- и Раман-спектроскопии (рис. 1).



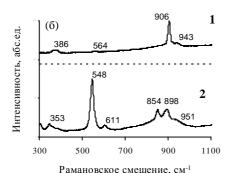


Рис. 1. УФ-Вид- (а) и Раман-спектры (б) немодифицированного (1) и модифицированного (2) алюмохромового катализатора

введении SiO₂ на УФ-Вид-спектрах алюмохромового катализатора (рис. 1а) наблюдалось увеличение интенсивности полос поглошения при 16600-17065 и ~21740 см⁻¹, соответствующих переходам электрона ${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{2g}$ и ${}^{4}A_{2g} \rightarrow {}^{4}T_{1g}$ в октаэдрическом ионе Cr(III). При этом на Раман-спектрах (рис. 1б) также увеличение происходило интенсивности поглощения при 550 см-1, соответствующих колебаниям связи Cr-O в кластерах Cr₂O₃. Увеличение содержания кластеров Cr₂O₃ обуславливало улучшение каталитических свойств модифицированного образца дегидрирования изобутана (табл. 1).

Таблица 1. Каталитические характеристики немодифицированного и модифицированного катализатора ($T_p = 570^{\circ}C$).

Модификатор	υ (i-C ₄ H ₈), моль/ч	Конверсия, %
-	0,84	53,0
SiO_2	0,87	52,8

Модифицированный диоксидом кремния образец характеризовался устойчивостью каталитических характеристик в условиях обработки при температурах более 1000°С (табл. 2).

Таблица 2. Каталитические характеристики немодифицированного и модифицированного катализаторов, обработанных при 800 и 1100° C ($T_p = 570^{\circ}$ C).

-p				
W(SiO ₂), mac.%	υ (i-C ₄ H ₈), моль/ч	Конверсия, %		
	без модификатора			
800	0,84	53,0		
1100	0,49	32,1		
C M	одифицированием Si	O_2		
800	0,87	52,8		
1100	0,66	40,0		

Формирование серебра на поверхности модифицированных носителей на основе нитрида кремния

<u>Блохина А.С.¹</u>, Курзина И.А.^{1,2}, Чухломина Л.Н.³, Водянкина О.В.¹

 1 Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36 2 Томский политехнический университет, Томск, пр. Ленина, 30 3 Томский научный центр СО РАН, г. Томск, пр. Академический 10/3

blokhina_as@mail.ru

Формирование активного компонента на поверхности носителей различной природы является одной важнейших стадий приготовления нанесенных катализаторов. Целью работы являлось исследование влияния метода приготовления и условий каталитической реакции на структурные характеристики компонента серебряных катализаторов окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Экспериментальная часть

В качестве носителей для серебряных катализаторов были выбраны материалы на основе нитрида кремния, модифицированные соединениями Zr и Al [1]. Материалы носителей были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (CBC). В качестве реагентов для синтеза нитрида кремния использовали промышленный ферросилиций и газообразный азот, в качестве модифицирующих добавок – природный минерал циркон ($ZrSiO_4$) и глинозем (Al_2O_3).

Синтез серебросодержащих каталитических систем осуществлялся путем восстановления водного раствора $AgNO_3$ с последующим осаждением частиц металла на поверхность носителя и путем нанесения трифторацетата Ag (CF₃COOAg) [2] на поверхность нитрида кремния, модифицированного соединениями Zr и Al с последующей высокотемпературной обработкой образцов (обозначения образцов приведены в таблице). Во всех случаях расчетное содержание серебра составляло 5 мас.%.

Фазовый состав носителей и серебросодержащих катализаторов исследовался на дифрактометре ARL X'TRA с использованием CuK_{α} излучения ($\lambda=1,5406$ Å). Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных ASTM. Содержание серебра в полученных системах контролировали методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии на спектрометре Quant'X. Относительная ошибка определения содержания серебра составляла 7%.

Результаты и их обсуждение

При исследовании серебросодержащих каталитических систем было установлено, что фазовый состав носителей не меняется под воздействием высокой температуры и окислительно-восстановительной среды каталитической реакции. Основной фазой носителей является β -фаза Si_3N_4 . В таблице приведены структурные характеристики серебра в каталитических системах на основе керамических носителей.

Таблица. Структурные характеристики серебра в нанесенных системах по данным рентгенофазового анализа.

енетемих по данным рентгенофизового инизизи.			
Образец	Метод приготовления	ОКР, нм	a, Å
I – Ag/Si ₃ N ₄ -Zr	Дробное	51-101*	4,0449*
1 – Ag/3131\4-Z1	восстановление	101-159**	4,0395**
I – Ag/Si ₃ N ₄ -Al	раствора	94-148*	4,0693*
	$AgNO_3$	94-202**	4,0753**
II – Ag/Si ₃ N ₄ -Zr	Нанесение	41-56*	4,3197*
II - Ag/3131 \ 4-Z1	СF ₃ СООАд из	44-68**	4,0525**
$II - Ag/Si_3N_4$ -Al	толуола	44-65*	4,1732*
	толуола	56-68**	4,0749**

^{* -} до катализа

На рентгенограммах всех образов присутствуют основные линии серебра Ад (111), (200), (220). По данным флуоресцентной рентгеновской спектроскопии содержание серебра для образцов, полученных из водной среды, составляет 0,45 мас.% (расчетное содержание 5 После реакции содержание катализаторах снижается до 0,15 мас.%. каталитических систем, полученных из органической среды, содержание серебра составляет 4,9% до и после

По данным РФА были рассчитаны ОКР серебра для всех образцов до и после катализа (см. таблицу). Видно, что для образцов $I-Ag/Si_3N_4$ -Zr и $I-Ag/Si_3N_4$ -Al, приготовленных из водной среды, ОКР увеличивается в ~ 2 раза. Для $II-Ag/Si_3N_4$ -Zr и $II-Ag/Si_3N_4$ -Al ОКР серебра после катализа не изменяется. Эти результаты хорошо согласуются с данными РЭМ, где показано, что частицы активного компонента образцов, полученных из

^{** -} после катализа

водной среды, агломерируются в процессе реакции, а при использовании органической среды на поверхности носителей формируются однородные частицы серебра, размер которых в ходе каталитической реакции не изменяется.

Также был рассчитан параметр кристаллической решетки серебра (а). Показано, что для образцов, полученных из водной среды, параметр решетки близок к параметру решетки чистого металла – 4,086 Å, причем он не изменяется после каталитической реакции. Это связано с тем, что процесс зародышеобразования частиц серебра протекает в объеме раствора, формируются крупные частицы, которые затем осаждаются на поверхность носителя. Для катализаторов, полученных осаждением соли серебра из органической среды, параметр решетки серебра до катализа составляет ~ 4,17-4,3 Å, что говорит о том, что процесс формирования частиц металла протекает по другому механизму - после стадии сушки на поверхности носителя осаждается пленка трифторацетата серебра из которой формируются восстановленные частицы серебра.

Исследования реакций, протекающих на образце чистого Si₃N₄ после нанесения на него трифторацетата серебра методом ТГА, показали, что при нагревании наблюдается общее уменьшение массы образца, при этом происходит 2 химические реакции, сопровождающиеся экзотермическими тепловыми эффектами. В интервале температур 25-400°С наблюдается уменьшение массы образца связанное с выделением СО2 (данные массспектрометрии), вследствие реакции трифторацетата серебра. При этом на границе раздела «твердое-твердое» происходит встраивание кислорода в решетку Ад и, возможно, углерода, образующегося при сгорании органической составляющей. ходе выгорание каталитической реакции происходит остаточного углерода в потоке кислородсодержащей смеси реагентов, вылечивание дефектов кристаллической решетки серебра. После катализа параметр решетки Ад для образцов II-Ag/Si₃N₄-Zr и II-Ag/Si₃N₄-Al приближается к значению параметра а чистого серебра.

Таким образом, для катализаторов $I-Ag/Si_3N_4$ -Zr и $I-Ag/Si_3N_4$ -Al формирование активного компонента происходит в объеме раствора соли-прекурсора. Металлические частицы серебра оседают на поверхности носителей и удерживаются за счет слабых адсорбционных сил. В результате в процессе каталитической реакции происходит значительная агломерация частиц серебра и

значительный унос активного компонента с потоком реакционной среды.

В органической среде серебро наносится в виде пленки соли – трифторацетата Ag (II – Ag/Si_3N_4 -Zr и II – Ag/Si₃N₄-Al). В процессе высокотемпературной обработки происходит разложение слоя прекурсора, при этом частицы серебра формируются непосредственно на поверхности носителя. В ходе реакции на границе «прекурсор-носитель» происходит прочный между поверхностью подложки и частицей серебра. Это обеспечивает однородность частиц по размерам, их стабильность в условиях катализа. Параметр решетки серебра при этом изменяется существенно – до катализа а составляет 4,3197 и 4,1749 Å лля образцов $II-Ag/Si_3N_4$ -Zr и $II-Ag/Si_3N_4$ -Al соответственно. После катализа, параметр решетки уменьшается и приближается к значению для чистого серебра.

Установлено, что катализаторы, полученные нанесением из органической среды, по сравнению с образцами, полученными из водной среды (максимальная селективность по целевому продукту ~27% при конверсии спирта ~84%), являются более активными и стабильными в реакции окисления этиленгликоля в глиоксаль (максимальная селективность по целевому продукту ~45% при конверсии спирта ~95%).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-03-12110-офи-м-2011.

- [1] Чухломина Л.Н., Витушкина О.Г., Максимов Ю.М. Азотирование ферросилиция в присутствии добавок цирконового концентрата, *Изв. вузов. Сер. Химия и химическая технология*, т. 51, № 9, стр. 86-89, **2008**.
- [2] Блохина А.С., Курзина И.А., Чухломина Л.Н., Водянкина О.В. Особенности формирования серебряных наночастиц на поверхности нитрида кремния, *ЖПХ*, т. 83, вып. 10, стр. 1585-1590, **2010**

Особенности гелеобразования силикатно-фосфатных материалов

<u>Черепанова Е.И.,</u> Епифанова А.А., Водянкина О.В.

Томский Государственный Университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

catreena@mail.ru

Силикатно-фосфатные системы представляют особый научный и практический интерес. На их основе золь-гель методом получено большое количество материалов; таких как суперконденсаторы, сенсоры, керамика, адсорбенты, катализаторы и др. [1-3]. Востребованность силикатнофосфатных материалов приводит к необходимости детального исследования процесса структурообразования, которого невозможен контролируемый воспроизводимый синтез материалов. Установление связи между условиями синтеза, процессами протекающими при формировании материала и свойствами силикатнофосфатных систем позволит получать материалы с заданными функциональными свойствами.

В качестве объектов исследования были выбраны силикатно-фосфатные золь-гель системы, приготовленные на основе тетроэтоксилана (ТЭОС) и ортофосфорной кислоты. В качестве растворителя использовали этанол, катализатор гидролиза – азотная кислота.

работе синтезированы следующие серия 1 - системы с разным мольным соотношением ТЭОС/спирт при постоянном содержании фосфата 30 мас.% в пересчете на P_2O_5 , серия 2 – системы с разным количеством вводимой фосфорной кислоты в диапазоне от 5 до 50 мас.% в пересчете на P_2O_5 при соотношении ТЭОС/спирт = 0,3. Химический состав и структура материалов исследованы методом ИК-спектроскопии и методом многоточечного БЭТ.

Основным химическим процессом получения исследуемых материалов является поликонденсация, кинетика которой контролирует образование межфазной поверхности при переходе истинных растворов в золи, тем самым во многом определяя влияние начальных условий на структуру гелей и свойства конечных материалов [2]. Одним из параметров, характеризующим переход золя в гель, является время гелеобразования (t_{ren}) , поэтому данный параметр в настоящей работе был выбран в качестве основного.

Для серии 1 показано, что при увеличении количества растворителя В системе время гелеобразования значительно возрастает (рис. 1а), что, в свою очередь, влияет на значение удельной поверхности (табл. 1). Так, образец, полученный из реакционной смеси с мольным соотношением ТЭОС/спирт = 0,1, обладает наименьшей поверхностью $(S_{vд})$ среди исследуемых образцов. При низкой концентрации ТЭОС в системе

образуются более мелкие зародыши, разделенные большим количеством растворителя, формируя плотную структуру материала с небольшой S_{va} . При увеличении ТЭОС (ТЭОС/спирт = 0,5)концентрации гелеобразования протекает быстро, образуется рыхлая структура геля, удельная поверхность такого образца в 20 больше по сравнению $n(T\ThetaC)/n(cпирт) = 0,1$. Из рисунка 1а видно, что при уменьшении концентрации ТЭОС происходит резкое увеличение времени гелеобразования, что свидетельствует о смене механизма формирования сетки геля.

Таблица 1. Значения удельной поверхности синтезированных материалов

4.4.	атериалов.		
	Образец, n(ТЭОС)/n(спирт)	Температурная обработка, °С	S_{yz} , M^2/Γ
	0,1		2,89
	0,2		10,72
	0,3	100→200	41,51
	0,4		40,33
	0,5		56,59

Для выяснения химического состава полученных ИК-спектроскопические образцов проведены исследования (рис. 2а). В ИК-спектрах исследуемых присутствуют полосы поглощения (ПП), которые относятся к колебаниям связи O-Si-O, Si-O-Si. Для образца с мольным соотношением ТЭОС/спирт = 0,1 формируется более регулярная структура, о чем свидетельствует смещение ПП от 796,7 см $^{-1}$ до 800,4 см $^{-1}$ и перераспределение интенсивностей ПП при 1062,5 и 1014,2 см⁻¹ для колебаний связи Si-O-Si.

Для серии 2 показано, что количество вводимой фосфорной кислоты (рис. 1б) существенно влияет на время гелеобразования. Из данных эксперимента видно, что скорость процесса поликонденсации увеличивается при введении фосфорной кислоты. В золе, содержащем 5 мас.% Р₂О₅, t_{гел} велико, как и при гелеобразовании золя ТЭОС в кислых условиях без фосфатного модификатора. В результате такой образец, аналогично SiO₂, обладает

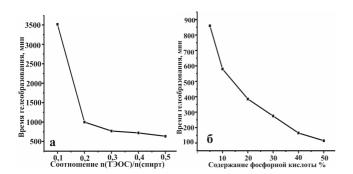


Рис. 1. а) Время гелеобразования образцов с разным мольным соотношением ТЭОС/спирт (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5); б) Время гелеобразования образцов с разным содержанием фосфорной кислоты (5 до 50 мас.% P_2O_5).

наибольшей $S_{yд}$. Известно [2], что структура геля зависит от размера олигомерных частиц, принимающих участие в формировании сетки геля, и сил, действующих между ними. В результате введения фосфорной кислоты, возможно, происходит увеличение объема олигомерных частиц, связанное с разрыхлением структуры, конденсация таких частиц происходит быстрее и в итоге влияет на значение удельной поверхности материалов (табл. 2).

Таблица 2. Значения удельной поверхности синтезированных

материалов

Образец, мас.% Р ₂ О ₅	Предварительная	Удельная
мас.% P ₂ O ₅	обработка, °С	поверхность, м ² /г
5		353
10		214
30	100→200	10
40		21
50		20

Содержание фосфорной кислоты оказывает влияние и на химический состав синтезированных материалов (рис. 3б). В ИК-спектрах исследуемых образцов присутствуют ПП, относящиеся к колебаниям групп Si-O-Si. В ИКспектре образца с минимальным содержанием фосфорной кислоты отсутствуют ПП, относящиеся к колебаниям групп введенного модификатора. Увеличение содержания фосфорной кислоты приводит к появлению слабо выраженной ПП при 712,0-712,7 см⁻¹, которая относится к колебаниям связи P-O=P. В ИК-спектре образца с максимальным содержанием фосфорной кислоты ПП при 1027,4 см⁻¹ явно выражена, что может быть связано с встраиванием PO₄ — тетраэдра в силикатную структуру образца.

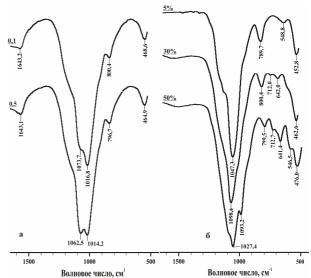


Рис. 2. ИК-спеткры силикатно-фосфатных материалов а) с разным мольным соотношением ТЭОС/спирт (0,1; 0,5); б) с разным содержанием фосфорной кислоты (5%, 30%, 50%).

уменьшение Таким образом, показано, что концентрации ТЭОС замедляет реакцию гидролитической поликонденсации, время гелеобразования увеличивается. изменение времени гелеобразования соотношении $n(T\ThetaC)/n(cпирт) = 0,1$ свидетельствует о смене механизма поликонденсации. При уменьшении концентрации ТЭОС значение удельной поверхности полученных материалов снижается, формируется более упорядоченная структура. Введение фосфорной кислоты в количестве более 30 мас.%, уменьшает гелеобразования. Это отражается на значении удельной поверхности и структуре материалов. В системе, содержащей 5 мас.% P_2O_5 , структурообразование происходит аналогично золям SiO2, не содержащим фосфорную кислоту.

- [1] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д., Химия и технология нанодисперсных оксидов, М: «Академкнига», 208 с., **2006**
- [2] Шабанова Н. А., Кинетика поликонденсации в водных растворах кремниевых кислот, Коллоидный журнал, т. 58, № 1, стр. 115-122, 1996
- [3] Изаак Т. И., Водянкина О. В., Макропористые монолитные материалы: синтез, свойства, применение, *Успехи химии*, т. 78, № 1, стр. 80-92, **2009**

Влияние гидротермальной обработки на структуру силикагеля

Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

Dutov_valeriy@mail.ru

Интерес к регулированию пористой структуры силикагелей возникает в связи с их широким применением в хроматографии, для разделения биологических молекул, промышленных сорбентов для осушки воздуха и очистки жидкостей [1-3], а также в качестве носителей каталитических систем [3-5].

Управление пористым пространством силикагеля является актуальной задачей при созлании функциональных материалов. Так, для каталитических реакций, протекающих с большой скоростью, необходимы силикагели-носители с развитой удельной поверхностью и большим объемом транспортных пор. Для сравнительно медленных процессов необходимы однороднопористые. Наилучшим образом в качестве носителя при низкотемпературном катализе проявляет себя силикагель с наименьшим размером пор (с наибольшей внутренней поверхностью). При высоких температурах выгодна смешанная структура катализатора, у которого, наряду с высокой удельной поверхностью, имеется достаточное количество транспортных пор [5]. В жидкостной хроматографии биологических веществ, молекулы которых имеют большой эффективный размер, неподвижная фаза должна иметь размер пор более 20 нм. Поэтому прибегают к гидротермальной обработке мезопористых силикагелей, приводящей к образованию более широких пор [6].

В настоящей работе предложен подход автоклавной обработки силикагеля водным раствором аммиака при температурах 100-150°C. Показана регулирования пористого пространства коммерческих мезопористых силикагелей методом гидротермальной Изучено влияние условий (продолжительность, общее давление, температура и концентрация аммиака) на изменение распределения пор по размерам (ВЈН-метод), удельной поверхности (БЭТ) и силикагеля. Установлено, гидротермальная обработка приводит почти к полному исчезновению микропор (t-plot метод), имеющихся в исходном материале.

Рассмотрен и другой метод управления пористым пространством силикагеля, заключающийся в пропитке силикагеля раствором фосфорной кислоты с последующим прокаливанием при 200-800°С [7]. При

ЭТОМ на поверхности силикагеля образуются силикофосфаты (ИК-спектроскопия). Гидролиз силикофосфатов кипящей воде способствует совместному удалению фосфорной кислоты с частью кремнезема с внутренней поверхности пор, что приводит к увеличению их среднего размера (ВЈН-метод). Фосфорнокислая обработка исходного материала, имеющего глобулярное строение, приводит к увеличению среднего размера пор И уменьшению удельной Для гидротермально поверхности. обработанного глобулярно-губчатой структурой силикагеля наблюдается незначительное увеличение размера пор (на ~ 2 нм) и заметное увеличение удельной поверхности.

Таким образом, изучены основные закономерности изменения пористого пространства силикагеля в условиях гидротермальной обработки. Показана возможность управления структурой и функциональностью мезопористых силикатных материалов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Гранта Министерства образования и науки РФ (Постановление правительства РФ № 218 от 9.04.2010), договор № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010.

- [1] Jeoffrey B., Richard W., Process for porosity control and rehydroxylation of silica bodies, канадский патент № 1331337, опубл. 22.12.1987
- [2] Лисичкин Г.В., Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии, М.: Химия, 248 с., **1986**
- [3] Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю., Силикагель, его получение, свойства и применение, Киев: Наукова думка, 200 с., **1973**
- [4] Сеттерфилд Ч., Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ., М.: Мир, 520 с., **1984**
- [5] Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов, Л.: Химия, 272 с., **1989**
- [6] Ohmacht R., Matus Z., Hydrothermal treatment of silica gel, Chromatographia, vol.19, pp. 473-476, 1984
- [7] Кострич Л.П., Мангасарян Н.А., Макинциан А.Я. и др. Влияние фосфорной кислоты на структуру силикагелей, Коллоидный журнал, № 2, стр. 337-340, **1981**

Исследование особенностей формирования силикатнофосфатных материалов методом МУРР

 1 Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36 2 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

epiphanovaaa@mail.ru

Механизм формирования материала в процессе зольгель синтеза, кинетика протекающих процессов гидролиза и поликонденсации в золях, стабильность коллоидных золей и золь-гель переход представляют большой интерес как для фундаментальных исследований, так и в прикладном отношении. Процесс образования частиц частности, был предметом обширных исследований в течение длительного периода времени изза широкого коммерческого применения диоксида кремния Одним ИЗ перспективных [1]. путей модифицирования свойств силикатных материалов является введение фосфатного модификатора. Введение фосфата в SiO₂-матрицу и последующая термообработка сформировать материал, В организуется полифосфатный слой, обладающий высокой ион-селективной проводимостью по отношению к катионам s^1 -металлов [2, s^3], что значительно расширяет область его применения. В современной литературе нет однозначных данных о процессах, протекающих при формировании силикатно-фосфатных систем, которые необходимы ДЛЯ регулирования распределения компонентов в материале и получения систем с заданными свойствами. В связи с этим в данной работе объектами исследования стали силикатные и силикатно-фосфатные материалы, полученные золь-гель методом на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС) и фосфорной кислоты. Цель настоящей работы заключается в изучении кинетических закономерностей формирования силикатных и силикатноматериалов с использованием малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) in-situ.

МУРР является методом, который позволяет проводить исследования закономерностей формирования наноструктур и имеет ряд преимуществ: метод является неразрушающим, экспрессным и простым для выполнения [4]; позволяет определить распределение рассеивающих частиц по размерам.

Получение силикатного и силикатно-фосфатного золя проводили по методике, описанной в [5]. Образец 1 получен путем последовательного смешения ТЭОС, водно-спиртовой смеси и азотной кислоты, образец 2 – смешением ТЭОС, водно-спиртовой смеси и фосфорной кислоты, образец 3 получали путем смешения ТЭОС, вводно-спиртовой смеси и смеси азотной и фосфорной кислот. Для всех исследованных образцов мольные

соотношения ТЭОС/растворитель, ТЭОС/вода использовались одинаковые. Золь-гель процесс проводили при комнатной температуре, в режиме термостатирования полученного золя при 50°С до наступления синерезиса.

рентгенограмм МУРР анализируемых образцов проводились на малоугловом рентгеновском дифрактометре Kristalloflex-805 (Siemens), в котором использовалась рентгеновская трубка с Мо-анодом ($\lambda_{\text{МоК}\alpha}$ = 0,71 A) и координатный 2D детектор CCD (Hecus) [6]. Измерения проводились в интервале шкалы углов h = $0.03 \div 0.3 \text{ Å}^{-1}$ (h = $4 \cdot \pi \cdot \sin(\Theta)/\lambda$; 2Θ – угол рассеяния, λ – длина волны излучения). В экспериментальные данные МУРР вносились поправки на поглощение рентгеновского излучения, коллимацию рентгеновского пучка и фоновое рассеяние. Измеряя интенсивности рентгеновского излучения при малых углах в процессе золь-гель синтеза, следили за образованием и ростом частиц в золе. Первая точка – 2 мин от начала реакции.

На рис. 1 приведены типичные рентгенограммы МУРР в координатах I(h)-h (a) и $I(h)\cdot h^4-h$ (б), полученные от золей на различных стадиях формирования образца 1. Характер графиков показывает, что после введения поправок на неоднородности в первом приближении можно использовать форм-факторы однородных сфер [4]. После процедуры аппаратной коррекции экспериментальных данных для всех образцов были вычислены значения функций распределения частиц по размерам $(D_{\nu}(D))$. На рис. 2 приведены рассчитанные усредненные значения интегральных структурных и дисперсных характеристик (R_g и D_{av}) частиц в образцах в зависимости от времени начала реакции (рис. 2).

Для образцов 1 и 2, в которых в качестве катализаторов гидролиза выступали разные кислоты — HNO_3 и H_3PO_4 , соответственно, тенденции роста интенсивностей схожи (рис. 1). Однако, для образца 2 наблюдается большее значение интенсивности и сокращение времени гелеобразования. Время гелеобразования является функцией pH среды, температуры и некоторых других условий синтеза [1, 3]. Но в случае образца 2, содержащего H_3PO_4 в качестве катализатора, время

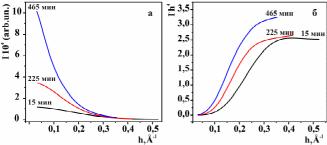


Рис. 1. Вид экспериментальных рентгенограмм МУРР, полученных от анализируемых золей образца 1 во время 15, 225 и 465 мин от начала реакции, соответственно.

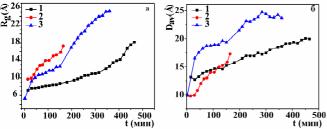


Рис. 2. Зависимости среднего значения радиуса инерции ($R_{\rm g}$) и среднего размера частиц ($D_{\rm av}$) образцов 1-3 от времени начала реакции в ходе золь-гель синтеза.

гелеобразования зависит не только от рН среды при фиксированной температуре и соотношениях реагентов, а скорее наблюдается отмеченная авторами [3] смена механизма каталитического действия катализатора гидролиза - фосфорной кислоты. В отличие от катализа сильной азотной кислотой, происходящего по механизму в случае фосфорной кислоты происходит нуклеофильная атака атома кремния фосфат-ионом вместо электрофильного протонирования атома кислорода в Si(OH)₄. Для образца 3, содержащего смесь кислот HNO₃ и Н₃РО₄, характер роста интенсивностей отличаются по характеру от образцов 1 и 2, является промежуточным между двумя крайними случаями. В работе [5] высказано предположение, что в этом случае азотная кислота блокирует диссоциацию Н₃РО₄, и в результате фосфорная кислота остается свободной (формирует минимальное количество связей Si-O-P). Для образцов 2 и 3, содержащих фосфорную кислоту, наблюдается более резкий рост размеров частиц по сравнению с образцом 1. Можно предположить, что происходит сорбция анионов фосфорной кислоты на частицы кремнезема с частичным образованием связей Si-O-P. Это приводит к изменению заряда на поверхности кремниевых частиц, что усиливает их коагуляцию.

Во всех системах рост функции распределения неоднородностей электронной плотности по размерам, отражающей распределение наночастиц в системе, происходит неравномерно. Аналогичное неравномерное увеличение вязкости было отмечено авторами [5]. Из распределений частиц по размерам видно, что всегда наблюдается пик, отвечающий большим частицам, причем его интенсивность при наличии фосфорной кислоты в системе существенно возрастает со временем. Если

фосфорная кислота отсутствует в системе, то данный рост не так существенен.

Интересно отметить, что временные зависимости интегральных характеристик R_g и D_{av} не всегда совпадают (рис. 2 а и б), что говорит о том, что различные способы усреднения распределений обладают разной чувствительностью к различным процессам, протекающим в золь-гель системе. Так, величина R_g в большей степени чувствительна к крупным частицам, по сравнению с величиной D_{av} . При этом для образца 3, содержащего смесь кислот, наблюдается перегиб на кривых зависимости R_g и D_{av} от времени, что свидетельствует об изменении скорости роста наночастиц в золе. Можно предположить, что в этот момент происходит смена механизма роста.

В заключение стоит отметить, что впервые методом МУРР проведено исследование кинетики формирования силикатно-фосфатных и силикатных золь-гель материалов, полученных при рН≤2. Показано, что малоугловое рассеяние рентгеновских лучей может быть использовано исследования ранней стадии формирования наночастиц в процессе золь-гель синтеза и для изучения кинетики роста частиц. Метод хорошо отражает существование множества стадий роста частиц в процессе перехода золя в гель. Однако, существующие модели не могут объяснить все эти этапы и, вероятно, необходимо совместное рассмотрение механизмов роста частиц с учетом различных моделей для дальнейшей корректной интерпретации экспериментальных данных.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (ГК П249) и при частичной поддержке Гранта Министерства образования и науки РФ (Постановление правительства РФ № 218 от 9.04.2010), договор № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010.

- Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing, London: Academic Press, ICR, 908 p., 1990
- [2] Мурашова Е.В., Чудинова Н.Н., Илюхин А.Б., Тарнопольский В.А., Ярославцев А.Б., *Неорганические материалы*, т. 39, № 12, стр. 1504-1508, **2003**
- [3] Matsuda A., Kanzaki T., Kotani Y. et al., Proton conductivity and structure of phosphosilicate gels derived from tetraethoxysilane and phosphoric acid or triethylphosphate, *Solid State Ionics*, V. 139, pp. 113-119, 2001
- [4] Свергун Д.И., Фейгин Л.А., Рентеновское и нейтронное малоугловое рассеяние, М.: «Наука», 280 с., 1986
- [5] Епифанова А.А., Магаев О.В., Водянкина О.В., Физикохимические закономерности формирования силикатно-фосфатных материалов, Сборник научных трудов VII Международной конференция студентов и молодых ученых «ПРФН», стр. 286-289, 2010
- [6] Тузиков Ф.В., Методика определения структурных и дисперсных характеристик порошковых образцов гетерогенных катализаторов, ИК СО РАН, 8 с., 2009

Изучение кислотно-основных свойств Pd/Al_2O_3 катализаторов различными физико-химическими методами

Xалилов¹ И.Ф., Ламберов² А.А., Ильясов² И.Р., Герасимова² А.В., Бикмурзин¹ А.Ш.

 1 ОАО «Нижнекамскнефтехим», 423574, Республика Татарстан, г. Нижнекамск 2 Казанский (Приволжский) Федеральный университет, 420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Ilnasnk@rambler.ru

В настоящее время нанесенные на оксид алюминия палладиевые катализаторы являются наиболее эффективными системами в процессах гидрирования ацетиленовых диеновых углеводородов Каталитические характеристики и межрегенерационный период работы данных систем определяются состоянием активного компонента и свойствами алюмооксидного носителя. При этом кислотно-основные свойства Al₂O₃ определяют дисперсность, заряд и геометрические характеристики нанесённых металлических частиц за счёт эффекта сильного взаимодействия «металл-носитель» и протекание побочных реакций олигомеризации, диспропорционирования, изомеризации ненасыщенных углеводородов [4-6].

Донорно-акцепторные свойства носителей катализаторов успешно исследуются такими физикохимическими методами, как термопрограммируемая десорбция аммиака (ТПД-NН₃), ИК-, ЭПР-спектроскопия адсорбированных молекул-зондов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки [6-12]. Так, хемосорбция аммиака устанавливает суммарную величину кислотности поверхности без деления на центры Бренстеда и Льюиса, тогда как метод ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов позволяет идентифицировать поверхностные центры по типу и их силе. Однако температурный диапазон насыщения образца молекулой-зонда в методе термопрограммируемой десорбции аммиака близок к температурам эксплуатации катализаторов гидрирования по сравнению с ИКспектроскопией адсорбированного монооксида углерода, позволяет более корректно сопоставить свойства поверхностные нанесённых металлических систем с их каталитическими характеристиками. Метод ЭПР-спектроскопии позволяет исследовать кислотность и основность поверхности носителей и катализаторов.

Целью данной работы явилось изучение кислотноосновных свойств Pd/Al_2O_3 модельных систем различными физико-химическими методами.

Методами ТПД-NH₃, ИК-спектроскопии прямого наблюдения ОН-групп и адсорбированных молекул-

зондов исследованы кислотно-основные свойства модельной Pd/Al_2O_3 системы.

Показано, что нанесение активного компонента (Pd) в количестве 0.5 мас.% на поверхность алюмооксидного носителя из ацетилацетанатного комплекса не приводит к существенному изменению количества и силы бренстедовских, льюисовских и основных центров, а также их распределению по силе вследствие меньшей площади покрытия поверхности Al_2O_3 относительно крупными частицами палладия.

Методами $T\Pi Д$ - NH_3 и UK-спектроскопии адсорбированных зондов показано, что введение натрия в состав алюмооксидного носителя и Pd/Al_2O_3 системы приводит к уменьшению концентрации бренстедовских и льюисовских центров при одновременном увеличении количества сильных основных центров. Более сильное влияние щелочного модификатора на кислотно-основные свойства образцов, синтезированных с использованием алюмооксидного носителя, обусловлено наличием более доступных щелевидных пор.

Установлено, что для всех исследуемых образцов количество протоннодонорных групп согласно ИКспектроскопии адсорбированного монооксида углерода коррелирует с концентрацией центров Бренстеда при $\nu_{\rm on} = 3688~{\rm cm}^{-1}$ (РА = 1380 кДж/моль), рассчитанное из ИКспектров прямого наблюдения.

Сопоставление результатов общего содержания кислотных центров Бренстеда и Льюиса методами ИКспектроскопии и ТПД-NН3 показало, что количество центров, способных хемосорбировать аммиак. сопоставимо с суммарной концентрацией Бренстеда (G_2) и Льюиса средней силы (L_2), рассчитанное из ИК-спектров адсорбированного СО. Это позволяет использовать последний метод для количественного исследования кислотно-основных свойств поверхности нанесённых палладиевых систем, оценить концентрацию и силу кислотных центров Бренстеда и Льюиса и основных центров, несмотря на различие в температурных режимах съёмки ИК-спектров работы гидрирования.

Цитируемая литература

- [1] Пат. 6509292 США МКИ⁷ B01J 23/52; 23/44. Process for the selective hydrogenation of acetylene in an ethylene purification process [Текст] / А.В. Stewen, W.V. Richard, А.Р. Jennifer, Е.F. James; заявитель и патентообладатель Sud-Chemie Inc. № 09/822.561; Заявл. 30.03.2001; Опубл. 21.01.**2003**
- [2] Туркова Т.В., Агаронов В.С., Кузнецов Н.Н., Ермизин В.К., Лахман Л.И., Елин О.Л., Цветков В.В., Чижов В.Б., Довганюк В.Ф., Исследование изменения компонентного состава пироконденсата и его фракций в процессе селективного гидрирования в присутствии катализаторов серии АПКГС, Катализ в промышленности, № 4, стр. 36-41, 2005
- [3] Пат. 1151790 США, МПК⁷ В 01 J 23/44, 23/72, 23/58. Catalyst for selective hydrogenation, process for preparation of same, its use in selective hydrogenation [Текст] / L. Xu, Y. Zhu, Y. Le, L. Kong, S. Gao; заявитель и патентообладатель China Petro Chemical Corp; Beijing Res Inst of Chemical B. № 12/167095; заявл: 20.06.1999; опубл: 07.11.2001
- [4] Bernal S., Calvino J.J., Cauqui M.A., Gatica J.M., Lopez C.C., Perez Omil J.A., Pintado J.M., Some contributions of electron microscopy to the characterisation of the strong metal–support interaction effect Bernal, *Catalysis Today*, vol. 77, pp. 385-406, 2003
- [5] Vaarkamp M., Miller J.T., Modica F.S., Koningsberger D.C., On the Relation between Particle Morphology, Structure of the Metal-Support Interface, and Catalytic Properties of Pt/γ-Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, vol. 163, pp. 294-305, 1996
- [6] Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Новосибирск: Наука, 255 с., **1992**
- [7] Сурин С.А., Алиев Р.Р., Нефедов Б.К., Сидельковская В.Г., Туровская Л.В., Гуллыев Ч., Исследование кислотных свойств алюмоникельмолибденовых катализаторов методом

- программированной термодесорбции аммиака, *Кинетика и катализ.*, т. 22, № 5, стр. 1327-1331, **1981**
- [8] Фионов А.В., Зайцева И.М., Харланов А.Н., Лунина Е.В., Донорно-акцепторные свойства поверхности оксида алюминия, модифицированного катионами натрия и кальция, *Кинетика и катализ*, т. 38, № 1, стр. 155-160, **1997**
- [9] Малышева Л.В., Шмачкова В.П., Паукштис Е.А., Коцаренко Н.С., Кислотные и каталитические свойства продуктов сульфатации γ -Al₂O₃, *Кинетика и катализ*, т. 32, 4, стр. 940-945, **1991**
- [10] Ламберов А.А., Башева И.А., Ситникова Е.Ю., Аптикашева А.Г., Романова Р.Г., Гильмуллин Р.Р., Камалов Б.А., Изменение структуры, фазового, элементного состава и активности катализатора скелетной изомеризации н-бутиленов в процессе промышленной эксплуатации, Вестник КГТУ, № 3-4, стр. 178-187, 2007
- [11] Казаков М.О., Лавренов А.В., Данилова И.Г., Бельская О.Б., Дуплякин. В.К., Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO₄²-ZrO₂-Al2O₃. II. Влияние химического состава на кислотные свойства и протекание модельных реакций изомеризации, *Кинетика и катализ*, т. 52, № 4, стр. 583-588, **2011**
- [12] Корнеева Е.В., Иванова А.С., Бухтиярова Г.А., Александров П.В., Зайковский В.И., Просвирин И.П., Носков А.С., Влияние природы добавки катионов металлов (Sr, Ba, La) на свойства Со-Мо-катализаторов гидрообессеривания, Кинетика и катализ, т. 52, № 4, стр. 589-604, **2011**

Диспергирование прекурсоров активного компонента в синтезе катализаторов получение и окисления водорода

Ислентьев Д.В., Постнов А.Ю.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Московский пр., 26

inorganictechno@yandex.ru

Объектами исследований являлись гранулированные оксидные композиты состава 10% NiO-7% CeO₂/Al₂O₃ (мас.%, в пересчёте на прокаленный продукт), изготовленные по суспензионной технологии [1]. Исходным никельсодержащим прекурсором, вводимым в являлся основной карбонат суспензию, $NiCO_3·mNi(OH)_2·nH_2O$, выбранный ввиду ряда своих характеристик [2] В качестве альтернативы традиционному нитрату никеля $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

Был синтезирован ряд образцов катализаторов с использованием термодиспергирования прекурсора в

кипящем и неподвижном слоях, а также диспергирования в шаровой мельнице в заданных условиях. Методом растровой электронной микроскопии (JSM-35CF JEOL) обнаружено разрушение устойчивых агломератов исходного материала после диспергирования в шаровой мельнице до наноструктур с преобладающим средним размером частиц 150-180 нм (рис. 1). Для материала, полученного при термодиспергировании, данный анализ не проводился.

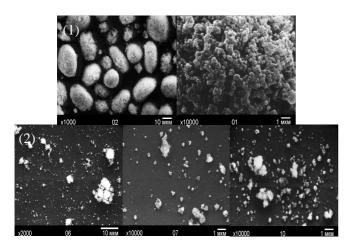


Рис. 1 Микроструктура исходного карбоната никеля (1) и диспергированного образца карбоната, вводимого в катализатор (2).

Исходный порошок основного карбоната никеля агломерированными представлен устойчивыми образованиями эллипсоидного сечения с $D_{cp} = 12$ мкм. Агломераты имеют хорошо выраженную внутреннюю структуру со средним размером частиц порядка 190 нм (80-300 нм). После диспергирования наблюдается разрушение устойчивых образований с высвобождением поверхности частиц, составлявших первоначальные агломераты. Данное обстоятельство предопределяет потенциальное увеличение активности никелевого катализатора, синтезированного c использованием полученного прекурсора.

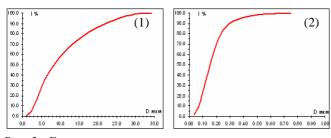


Рис. 2 Гистограммы интегрального распределения частиц по размерам для исходного карбоната никеля (1) и диспергированного образца карбоната (2).

Гистограммы на рисунке 2 отражают высокую эффективность проведенного диспергирования материала. Так, для исходного карбоната общая доля частиц с размером до 5 мкм составляет 25%, частицы в размерном диапазоне 5-10 мкм составляют 30%, 10-15 мкм – 20%, 15-20 мкм – 10%, оставшиеся 15% приходятся на еще более крупные частицы размером до 35 мкм. Для диспергированного материала около 90% составляют частицы с диаметральным размером не более 300 нм, причем 20% приходится на частицы до 100 нм, 45% составляют частицы в размерном диапазоне 100-200 нм.

Данные рентгенофазового анализа (рис. 3) свидетельствуют о рентгеноаморфности как исходного прекурсора, так и диспергированного материала. Обе

рентгенограммы представлены очень слабыми размазанными пиками (1-18 и 2-35 град).

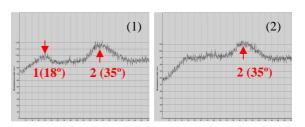


Рис. 3 Рентгенограммы исходного карбоната никеля (1) и диспергированного образца карбоната (2).

Расшифровка фазовой структуры по такой рентгенограмме невозможна. Второй пик, представленный на обеих рентгенограммах, вероятно, соответствует основному рефлексу исходной кристаллической фазы, представленной в обоих образцах. Первый соответствует, по-видимому, устойчивым агломерированным формам, представленным только в исходном образце. В целом, рентгеноаморфность обоих порошков потенциально может способствовать увеличению активности катализаторов, синтезируемых с использованием данных прекурсоров.

Таблица 1. Характеристики паровой конверсии н-гептана на различных катализаторах.

различных катализаторах.							
Темп	Состав сухого газа, об.%			Степень	Расход		
ерату					превра-	сухого	
pa, °C	H_2	CO	CH₄	CO ₂	щения,	газа на	
	112	CO	C114	CO_2	%	выходе,	
						см ³ /с	
Катализатор типа ГИАП-8							
380	77,18	0,40	0,32	22,10	19	1,3	
420	77,39	0,60	0,61	21,50	34	3,5	
440	77,49	1,39	1,53	19,59	23	2,4	
480	80,03	2,39	2,50	15,10	40	2,8	
Катализатор типа ГТМ-7 (КН $_7600$)							
380	76,30	0,60	0,40	22,70	71	11,1	
420	75,69	2,30	1,05	20,96	99	11,0	
440	76,47	2,15	2,24	19,14	99	11,0	
480	71,79	1,03	3,05	24,13	93	8,8	

Показано, что в стационарном технологическом режиме в процессе паровой конверсии н-гептана синтезированный никелевый катализатор на основе диспергированного NiCO₃·mNi(OH)₂·nH₂O функционирует относительно лучше промышленного катализатора типа ГИАП-8 (таблица 1). В температурном интервале 380-480°С, весовом соотношении $H_2O:C_7H_{16}=2$, объемной скорости по пару 2900 ч⁻¹ на ГТИ-7 степень превращения в среднем выше на 60%, чем на ГИАП-8, расход сухого газа на выходе из реактора для ГТИ-7 выше примерно в 4 раза по сравнению с промышленным катализатором. При этом усредненный газовой состав смеси на выхоле приблизительно одинаков для обоих катализаторов. После 16 часов работы ГИАП-8 полностью закоксован, закоксованность ГТИ-7 составляет около 15 мас.% (в основном лобовой слой).

Цитируемая литература

[1] Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И. и др., Технология катализаторов, Л.: Химия, 325 с., **1979** [2] Ислентьев Д.В., Власов Е.А., Постнов А.Ю., Катализаторы получения и окисления водородсодержащих топливных смесей, *Тез. докл. XI Молодежной научной конференции ИХС РАН*, Санкт-Петербург, стр. 60-62, **2010**

XAFS-исследование наноструктурированных катализаторов синтеза компонентов биотоплив

 $\underline{\text{Канажевский}^1 \text{ B.B.}}$, Якимчук 1 Е.П., Кривенцов 1 В.В., Новгородов 1 Б.Н., Симакова 1 И.Л., Кочубей 1 Д.И., Аксенов 1 Д.Г., Зюзин 1 Д.А., Нечепуренко 2 С.Ф., Чистяков 3 А.В., Голубев 3 К.В., Федотов 3 А.С., Чудакова 3 М.В., Мурзин 3 В.Ю., Цодиков 3 М.В.

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия ³Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

krivent@rambler.ru

Данная работа посвящена определению структурных особенностей активного компонента (состояния металлов – Та, W, Re – и их локального окружения) методом XAFS спектроскопии перспективных катализаторов $Ta-Re/Al_2O_3$, W-Re/ Al_2O_3 , используемых для наработки фракций алканов и олефинов C_4 - C_{12+} – компонентов топлив из продуктов ферментации возобновляемой биомассы.

В последнее время значительное внимание уделяется поиску альтернативных высокоэффективных путей развития мировой энергетики, на основе возобновляемых ресурсов. Одним из возможных, может быть переработка возобновляемой биомассы в энергоносители.

Полученные продукты ферментации биомассы (этанол, бутанол и др.) могут служить компонентами топлив, как в чистом виде, так и после каталитической переработки, которая обеспечивает получение более эффективных и качественных топливных компонентов.

Исходные образцы катализаторов были приготовлены золь-гель методом из различных моно- и биметаллических ацетатных комплексов.

Спектры XAFS (L_3 — Ta, W, Re) всех исследованных образцов были записаны на EXAFS станции в Сибирском Центре Синхротронного Излучения (СЦСИ, Новосибирск).

Показано значительное диспергирование активного компонента по поверхности носителя для всех исследуемых систем. Признаков образования смешанных Ta(W)-O-Re оксидных фаз не обнаружено.

Очевидно, что в данных системах происходит сильное взаимодействие активного компонента с носителем Al_2O_3 , с образованием искаженных оксидных структур: $Ta(W)O_x$, Ta(W)-O-Al, ReO_y , $(ReO_3)_{anc}$ -O-Al.

Для Ta(W)-Re систем было установлено, что рений присутствует преимущественно в виде Re(7+), тогда как тантал и вольфрам в виде Me(5+).

Обнаружено, что локальное окружение катализаторов полученных из биметаллических предшественников имеет некоторые отличия от такового в случае образцов, синтезированных на основе монокомплексов.

Подробно охарактеризован генезис исследуемых каталитических систем, состояние металлов (Та, W, Re) и локальное окружение, показана взаимосвязь их структуры и каталитических свойств. Детально рассмотрены возможные варианты структурных моделей.

Дополнительно все приготовленные каталитические наносистемы были исследованы методами РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии), ПЭМ (электронной микроскопии) и рентгеновской дифракции. Данные всех использованных методов хорошо согласуются между собой.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт No 16.518.11.7019), РФФИ (AF-080391758, 080392502-НЦНИЛ, 090300089, 090300133, 090300328, 090301012, 100301005), Президиума РАН (программы 20, 21), DGAPA-PAPIIT-IN 1207063.

Определение структурных особенностей активного компонента низкопроцентных нанесенных каталитических наносистем, содержащих благородные металлы

 $\underline{\text{Канажевский}^1 \text{ B.B.}}$, Якимчук 1 Е.П., Кривенцов 1 В.В., Новгородов 1 Б.Н., Симакова 1 И.Л., Кочубей 1 Д.И., Аксенов 1 Д.Г., Зюзин 1 Д.А., Нечепуренко 2 С.Ф., Чистяков 3 А.В., Голубев 3 К.В., Федотов 3 А.С., Чудакова 3 М.В., Мурзин 3 В.Ю., Цодиков 3 М.В., Simakov 4 А., Smolentseva 4 Е.

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия ³Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия ⁴Centro de Nanociencias y Nanotecnologia, UNAM, Ensenada, B.C., Mexico

krivent@rambler.ru

Представленная работа посвящена изучению локальной структуры активного компонента нанесенных высокодисперсных моно- и биметаллических (Pt, Pd, Au, Pd-Ce, Au-Ce, Pt-Ce) катализаторов с низким (~1%) содержанием металла, стабилизированных на оксидных носителях (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), методом XAFS спектроскопии.

Моно- и биметаллические высокодисперсные каталитические металоксидные системы на основе благородных металлов, активно используются в различных процессах, связанных с задачами экологического катализа.

Вполне очевидно, что данные системы являются объектами повышенного интереса, поскольку разработка методов синтеза может привести к значительному экономическому эффекту, вследствие снижения содержания благородного металла в активном компоненте и оптимизации каталитических свойств системы в целом.

Как правило, в данных системах активный компонент, содержащий благородные металлы, такие как платина, палладий, золото и др., в виде металлоксидных наночастиц стабилизирован на оксидных носителях различной природы, таких как Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

В качестве второго металла, чаще всего используются переходные либо редкоземельные металлы, которые играют роль своеобразного якоря, который позволяет надежно закрепить благородные металлы на поверхности и добиться необходимой дисперсности активного компонента.

Нанесенные катализаторы с низким содержанием металла были приготовлены с использованием различных органических и неорганических предшественников.

Спектры XAFS (Au- L_3 , Pd-K, Pt- L_3 , Ce- L_3) всех исследованных образцов были записаны на EXAFS станции в Сибирском Центре Синхротронного Излучения (СЦСИ, Новосибирск).

Проведено детальное исследование генезиса формирования локальной структуры активного компонента, включая изучение растворов предшественников и изменения состояния благородных металлов для всех исследованных наноструктурированных катализаторов.

Рассмотрены возможные варианты структурных моделей активного компонента, локализованного на поверхности носителя.

Данные методов ПЭМ, РФЭС, РФА, дополнительно использованных для исследования каталитических наносистем, не противоречат данным XAFS спектроскопии.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт No 16.518.11.7019), РФФИ (AF-080391758, 080392502-НЦНИЛ, 090300089, 090300133, 090300328, 090301012, 100301005), Президиума РАН (программы 20, 21), DGAPA-PAPIIT-IN 1207063.

Физико-химические свойства и изомеризующая активность катализаторов на основе анион-модифицированного диоксида циркония

<u>Казбанова А.В., Мельчаков 2,3 Д.А.,</u> Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н., Твердохлебов В.П.

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, г. Красноярск, ул.К.Маркса, 42 ²Сибирский Федеральный университет, Институт нефти и газа, г. Красноярск ³ОАО Ачинский нефтеперерабатывающий завод, г. Ачинск

kpn@icct.ru

Современные нефтепереработки тенденции характеризуются опережающим ростом мощностей процессов гидроочистки, гидрокрекинга и изомеризации, позволяющих увеличить производство и качество высокосортных топлив и масел [1]. Особо актуально производство автобензинов экологически безопасных и высокооктановых сортов, что обусловило повышенный спрос на технологии изомеризации алканов, где за последние годы достигнут значительный прогресс. Наряду эффективных внедрением более традиционных катализаторов на основе хлористого алюминия и цеолитов получают промышленное применение новые типы низкотемпературных катализаторов, в частности, на основе диоксида циркония, модифицированного сульфатными группами [2-4]. Такие катализаторы по активности приближаются к хлористому алюминию, но, как и цеолиты, значительно более устойчивы к воздействию примесей и способны к регенерации.

Вместе с тем, все промышленные катализаторы изомеризации алканов, включая сульфатированный диоксид циркония, имеют общий недостаток: они эффективны для изомеризации лишь узкой фракции алканов С5-С6 и не позволяют осуществлять селективную изомеризацию алканов с более длинной углеводородной цепью (с наиболее низкими октановыми числами) вследствие интенсификации реакций крекинга. Кроме того, на существующих установках изомеризации в России используются преимущественно импортные катализаторы. поэтому разработка эффективных отечественных низкотемпературных каталитических контактов составляет одно из важных направлений развития российской нефтепереработки.

На Ачинском НПЗ в 2008 г реализована низкотемпературная каталитическая изомеризация пентангексановой фракции (процесс ПЕНЕКС ДИГ фирмы ЮОП) на платинированном хлористом алюминии. Катализатор имеет высокую активность. Его недостатки связаны с необходимостью контроля содержания в сырье гептановой фракции (не более 3-15%), ароматических углеводородов (не более 3%), катализатор чувствителен к ядам, его невозможно регенерировать, необходимо

непрерывное введение в сырье коррозионно опасных хлорсодержащих соединений с последующей очисткой отходящих газов от хлористого водорода.

Для изомеризации длинноцепных алканов всё возрастающий интерес представляют катализаторы на основе диоксида циркония, модифицированного анионами WO_4^{2-} [1, 5]. Несмотря на значительный объем исследований, физико-химические закономерности их формирования изучены мало, данные разных авторов часто противоречивы.

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания вольфрамат-анионов на структурные и каталитические свойства $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в реакции гидроизомеризации н-гептана и сопоставление их со свойствами $Pt/SO_4^{2-}/ZrO_2$.

Вольфрамированные катализаторы готовили методом пропитки аморфного гидроксида циркония водным раствором метавольфрамата аммония. Термическую обработку проводили при 700° С. Платину наносили из раствора платинохлористоводородной кислоты методом пропитки образцов WO_4^{2-}/ZrO_2 . Опыты по изомеризации н-гептана проводили на каталитической установке BI-CATflow 4.2(A) с проточным реактором при атмосферном давлении.

По данным структурных исследований установлено, способствует введение вольфрамат-анионов образованию прокаливании гидроксидного диоксида предшественника нанокристаллического циркония тетрагональной модификации (T-ZrO₂). Резкий переход кристаллизации преимущественно моноклинного ZrO₂ к кристаллизации тетрагонального наблюдался при введении 12,9 мол.% (рис. 1). Образец, содержащий 17,6 мол.% вольфрамат-анионов, представлял практически монофазный T-ZrO₂ с размером кристаллитов 13 нм.

Повышение температуры прокаливания до 870° С приводило к обратному переходу T- ZrO_2 в M- ZrO_2 . При высокой концентрации вольфрамат-анионов (более 17,6%) наблюдалось образование незначительного количества фазы WO_3 с размером кристаллитов около 30 нм.

Введение платины не оказывало заметного влияния на фазовый состав ZrO_2 .

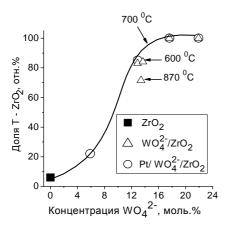


Рис. 1. Доля T-ZrO₂ для анион-модифицированного диоксида циркония в зависимости от концентрации вольфрамат-анионов.

По данным исследования текстурных характеристик, максимальная удельная поверхность (76-77 $\text{м}^2/\Gamma$), минимальный средний размер пор (4-6 нм) и средний размер частиц диоксида (12-13 нм) достигались при введении 17,6 моль.% вольфраматных групп (рис. 2).

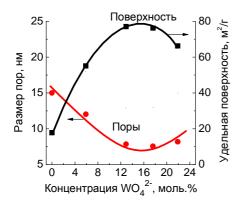


Рис. 2. Изменение текстурных характеристик $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ в зависимости от концентрации WO_4^{2-} .

Исследование каталитических свойств платинированных образцов $Pt/WO_4^{2-}/ZrO_2$ показало, что при $170^{\circ}C$ увеличение содержания вольфрамат-анионов приводит к значительному увеличению выхода изомеров при селективности (82-88%). Максимальные показатели по выходу изомеров гептана (62,8%) и селективности (87,7%) и значения октанового числа изомеризата (45 пунктов по исследовательскому методу) достигались на катализаторе, содержащем WO_4^{2-} 17,6 мол.%. Дальнейшее увеличение концентрации WO_4^{2-} приводило к ухудшению показателей.

Для сравнения в одинаковых условиях были проведены испытания изомеризующей активности катализатора на основе сульфатированного диоксида циркония с

оптимальной концентрацией сульфатных групп (6,5 мол.%) [5]. На катализаторе $Pt/SO_4^2/ZrO_2$ при близкой достигнутой степени превращения н-гептана (68,8%, против 71,7% для вольфрамированного) выход изомеров гептана составил всего 14,0% (против 62,8%). Реакция сопровождалась интенсивным кислотным крекингом, селективность по изогептанам составляла всего 20,3%.

Таблица 1. Показатели изомеризации н-гептана на катализаторах $Pt/WO_a^2/ZrO_2$ и $Pt/SO_a^2/ZrO_2$ при 170°C.

Катализатор	Выход	Селективность,	
Катализатор	, ,	,	
	изогептанов, %	%	
Pt/WO ₄ ² -/ZrO ₂			
5,9	3,1	86,3	
12,9	50,0	82,2	
17,6	62,8	87,6	
21,9	38,8	87,7	
Pt/SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	14,0	20,3	

Установленные закономерности формирования данные по каталитической активности систем на основе диоксида циркония представляют интерес для решения проблемы замены импортного хлорированного катализатора для процесса изомеризации на Ачинском НПЗ. Процесс на циркониевом катализаторе экологически безопасен, так как отсутствуют вредные твердые, газообразные и жидкие химические отходы, лишен недостатков, связанных с необходимостью глубокой очистки сырья, повышенной коррозией оборудования, отпадает необходимость в установках для дозирования хлорсодержащих соединений в сырьё, очистки отходящих газов от хлористого водорода и утилизации отработанных щелочных растворов. Катализатор на основе диоксида циркония, модифицированного вольфрамат-анионами, перспективен для создания процесса изомеризации, в который онжом вовлекать компоненты гептановой фракции. При компаундировании изомеризата продуктом риформинга можно получать экологически безопасные высокооктановые компоненты производства высокосортных автобензинов с низким содержанием токсичного бензола.

- [1] Дуплякин В.К., *Российский химический журнал*, т. LI, № 4, стр. 11-22, **2007**
- [2] Ясакова Е.А., Ситдикова А.В. Ахметов А.Ф., *Нефтегазовое дело*, № 1, стр. 24-25, **2010**
- [3] Шакун А.Н. Федорова М.Л., Сборник материалов Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2009», г. Уфа, **2009**
- [4] Кузнецов П.Н., Санников А.Л., Твердохлебов В.П. и др., Химическая технология, т. 48, № 8, стр. 93-94, 2005
- [5] Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Казбанова А.В., Химия в интересах устойчивого развития, № 18, стр. 299-311, 2010

Изменение кислотных свойств поверхности катализаторов получения диметилового эфира

Косова Н.И., Шахов Н.В., Белоусова В.Н., Курина Л.Н.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», 634050, Томск, пр.Ленина, 36

kosova@mail.tsu.ru

Истощение нефтяных запасов может негативно повлиять на экономику как развитых, развивающихся Одним стран. из направлений переработки природного газа является получение моторных топлив для автомобильного, авиационного и других видов транспорта, которые имеют лучшее качество за счет снижения содержания органических соединений. Это приводит к экологически более чистому выхлопу без образования частиц углерода, оксидов азота, оксидов серы и канцерогенных органических веществ. Актуальным является получение и использование диметилового эфира (ДМЭ) из синтезгаза, полученного переработкой природного газа. ДМЭ в качестве топлива и/или добавки к топливу улучшает качество выхлопа дизельных двигателей с уменьшением выброса вредных компонентов вследствие высокого содержания кислорода и отсутствия С-С связей в молекулярной структуре. ДМЭ широко используется также как хладоагент, экстрагент, пропеллент и полупродукт в органическом синтезе.

Экономически выгодно получать диметиловый эфир из синтез-газа, когда на первой стадии из СО и Н2 образуется метанол, на второй - происходит его дегидратация до ДМЭ. В данной работе использованы два катализатора: основный состава 13 мас.% СиО/27 мас.% ZnO/60 мас.% Al₂O₃ (далее обозначен R-1) для получения метанола и кислотный γ -Al₂O₃ для дегидратации Ранее метанола. результате каталитического процесса получения исследования диметилового эфира из СО и Н2 на послойно катализаторах одном загруженных В установлено, что промышленные образцы активны в процессе получения ДМЭ [1]. Оптимальной является послойная загрузка двух каталитических систем: слой метанольного катализатора, слой механической смеси метанольного катализатора и γ -Al₂O₃, слой γ -Al₂O₃. При таком способе загрузки значение конверсии СО составляет 65% при выходе ДМЭ 34%.

В данной работе методом ИК-спектроскопии адсорбированного моноксида углерода изучены кислотно-основные свойства поверхности промышленных катализаторов получения ДМЭ (катализатор синтеза метанола R-1 и его дегидратации γ -Al₂O₃) в разных условиях обработки. Температура тренировки образцов выбиралась, основываясь на

условиях катализа, и составила 300° С. ИК-спектры снимали для образцов: а) исходных; б) обработанных в потоке водорода; в) отработанных в условиях катализа ($P = 3 \text{ M}\Pi a$, $T = 280^{\circ}$ С, объемная скорость 576 y^{-1} , $H_2/CO = 2$) в течение 70 y.

На рис. 1 показаны ИК-спектры СО, адсорбированного на поверхности катализатора синтеза метанола R-1. На поверхности исходного катализатора R-1 (рис. 1, кривая 1) присутствует полоса поглощения, показывающая наличие бренстедовских кислотных центров (БКЦ), предположительно, на поверхности ZnO. Количество БКЦ, находящихся на поверхности R-1, составляет 59 мкмоль/г.

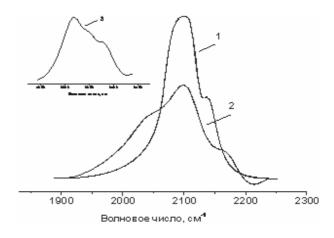


Рис. 1. ИК-спектры CO, адсорбированного на поверхности катализатора синтеза метанола R-1: 1 – исходный образец, 2 – обработанный в H_2 при 300° C в течение 3 ч, 3 – отработанный в условиях катализа в течение 70 ч.

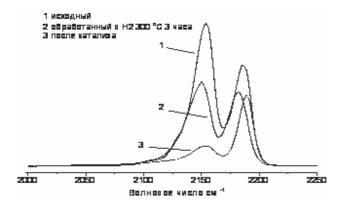
Кроме того, на поверхности исходного образца R-1 присутствуют льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), предположительно относящиеся к прочной адсорбции CO на Cu^{+1} , а также незначительного количества ЛКЦ, присутствие которых объясняется наличием в составе катализатора $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, играющего роль носителя. Концентрация слабых ЛКЦ составляет 48 мкмоль/г.

Так как каталитические исследования проводились после предварительного восстановления образца в потоке водорода, дополнительно были сняты ИКспектры СО, адсорбированного на R-1 после обработки

в водороде при 300°C в течение 3 ч. Установлено, что обработки концентрация ЛКЦ падает более чем на порядок. Это можно объяснить переходом оксидов меди в металлическую медь $Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+} \rightarrow Cu^{0}$. В свою очередь БКЦ не регистрируются, что, вероятно, связано с низкой температурой обработки.

На образце катализатора R-1, отработанного в катализе в течение 70 ч, концентрация ЛКЦ меньше на порядок, чем на восстановленном, БКЦ также не фиксируются.

Дегидратация метанола в ДМЭ связана с наличием ЛКЦ. Поверхность γ -Al₂O₃, катализатора дегидратации метанола до ДМЭ, более чем на 80% состоит из слабых ЛКЦ. Согласно ИК-спектрам СО, адсорбированного на образцах при давлении 10 торр, наблюдаются две полосы поглощения (ПП) с максимумами 2156 и 2185 см-1. Первая ПП может содержать вклады физически адсорбированных молекул CO ($v_{CO} = 2140-2159 \text{ см}^{-1}$), комплексов СО с очень слабыми ЛКЦ и молекул СО, образующих водородные связи со слабокислыми ОНгруппами ($v_{CO} \approx 2160$ см⁻¹) [1]. Концентрацию ЛКЦ определить сложно, так как невозможно корректно разделить соответствующие вклады адсорбированных молекул для комплексов СО с ЛКЦ. Идентификация второй ПП проведена по ИК-спектрам адсорбированного на образцах при давлении 0,1 торр. В спектрах поглощения монооксида адсорбированного на образцах оксида алюминия (исходном, обработанном в Н2, после катализа) (рис. 2), прокаленных при 300°C, обнаружен один тип ЛКЦ, характеризующихся полосой поглощения СО в диапазоне 2180-2190 см-1. Обнаружение лишь одного типа центров связано со слабой кислотностью и низкой температурой тренировки данного образца. Для исходного γ -Al₂O₃ значение ПП составила 2188 см⁻¹, что относится к октаэдрическому структурному типу, при присутствие возможно соседнего тетраэдрического алюминия. Концентрация слабых ЛКЦ составила 332 ммоль/г.



после такой

Рис. 2. ИК-спектр CO, адсорбированного на γ -Al₂O₃: 1 – исходный образец; 2 – обработанный в H₂ при 300°C , 3 – после катализа.

Теплота адсорбции CO в данном случае $Q_{CO} = 31$ кДж/моль. БКЦ на поверхности у-Al₂O₃ по адсорбции СО проявляются в ИК-спектре в области 2155-2165 см⁻¹. У исходного образца ПП 2154 см-1. Концентрация БКЦ определяется из интенсивности полос поглощения комплексов СО...НО и составляет 61 ммоль/г. Сила БКЦ характеризуется по шкале сродства к протону, для исходного образца она составила 16 кДж/моль. На обработанном в потоке водорода образце у-Al₂O₃ концентрация ЛКЦ падает от 332 до 247 мкмоль/г, концентрация БКЦ увеличивается от 61 до 143 мкмоль/г. Но по сравнению с исходным образцом общая концентрация кислотных центров не изменяется, что подтверждает достоверность данных (погрешность не более 10%). Концентрация ЛКЦ для образца после катализа уменьшается, БКЦ не регистрируются. Можно предположить, что происходит блокирование этих центров продуктами реакции.

Таким образом, при взаимодействии с реакционной смесью катализатор синтеза метанола переходит в стационарное состояние. Об этом свидетельствует изменение поверхности, пористости и кислотности. В процессе формирования катализатора медь из окисленного состояния переходит в восстановленное $\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^0$, что приводит к увеличению основного характера катализатора. Реакция обратима и лежит в основе каталитического действия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Е.А. Паукштису (ИК СО РАН, Новосибирск) за проведение экспериментов по определению кислотных свойств поверхности катализаторов.

Цитируемая литература

- [1] Косова Н.И., Л.Н. Курина Л.Н., Каталитический одностадийный процесс получения диметилового эфира из синтез-газа, *Химия в интересах устойчивого развития*, № 2, стр. 211-215, **2011**
- [2] Промышленный катализ в лекциях, под ред. А.С. Носкова, М.: Калвис, № 8, 51 с., 2009

Влияние топливной добавки на характеристики серебряных катализаторов, полученных методом ИПТ

 $\underline{\text{Котолевич}^1 \text{ Ю.С.}}$, Супрун 2 Е.А., Цырульников 1 П.Г., Саланов 2 А.Н., Гончаров 2 В.Б.

¹Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, 644040 г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 г. Новосибирск, пр-т ак-ка Лаврентьева, 5

fokina ys@ihcp.oscsbras.ru

На основе процессов горения в ИППУ СО РАН разрабатываются новые методы приготовления нанесенных катализаторов, таких как варианты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза — поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) и импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ).

ИПТ активного компонента проводится из нанесённых предшественников – окислителей и восстановителей, взаимодействующих при кратковременном высокотемпературном воздействии на перемещающийся через тепловую зону образец. Топливная добавка (ТД) – очень важная составляющая при термосинтезе: от количества тепла, выделяющегося при её горении, зависит скорость распространения теплового фронта, температура термосинтеза, полнота восстановления предшественника активного компонента и, как следствие, дисперсность нанесённого компонента и каталитические свойства системы в целом. Теплотворная способность ТД определяется её природой.

В настоящем исследовании изучали влияние природы ТД на каталитические свойства образцов, приготовленных на различных носителях на основе стеклоткани.

Экспериментальная часть

Серебряные нанесенные катализаторы методом ИПТ (время контакта $\tau = 10$ мин) либо без использования ТД, либо с использованием глюкозы (Гл) или лимонной кислоты (ЛК): мольное соотношение Аg:ТД=1:2.5, содержание Аg 5%, предшественник CH₃COOAg, в качестве носителя использовали исходную стеклоткань (СТ) ($S_{EЭT} \approx 1 \text{ м}^2/\Gamma$), и модифицированные СТ: 10% SiO_2/CT ($S_{БЭТ} \approx 30$ м²/г) и 15% (α -Al₂O₃/SiO₂)/CT $(S_{E3T} \approx 10 \text{ м}^2/\Gamma)$. Приготовленные образцы испытывали в реакции окисления СО в проточном реакторе. Условия: состав исходной смеси 1% СО и 10% воздуха в гелии, время контакта варьировали в пределах 0.4-1.0 с, интервал температур 160-260°C, анализ – хроматографический. Разложение ТД исследовали методом ДТА-ДТГ. Влияние природы ТД на формирование катализатора изучали методами ретгено-фазового анализа с использованием

синхротронного излучения (РФА СИ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты и обсуждение

По результатам исследования методом ДТА-ДТГ было установлено, при каких температурах и с образованием каких продуктов разлагаются органические вещества, выбранные нами в качестве ТД.

Разложение ЛК происходит по схеме:

Глюкоза разлагается по следующей схеме:

HC CH—OH

$$CH$$
—OH

 CH —OH

 CH —OH

 CH —OH

 CH —OH

 CH —OH

 CH —OH

Следует отметить, что при использовании ацетата серебра в качестве предшественника активного компонента разложение глюкозы протекает по этому же механизму, но при более высоких температурах: потеря воды происходит до 350°C, окисление углеродистых отложений – до 480°C.

При использовании глюкозы на поверхности образца до синтеза протекает реакция серебряного зеркала, в связи с чем поверхность до синтеза обогащена углеродом. Углерод и Ад распределены по поверхности довольно равномерно, о чём свидетельствуют данные СЭМ и результаты химического анализа поверхности. По данным РФА СИ при горении происходит перераспределение серебра по поверхности и по размерам.

Методом СЭМ исследовали распределение самого активного компонента и его предшественников по поверхности стеклоткани. Для образца, полученного без

использования ТД, а также с использованием Гл, наблюдали равномерное распределение предшественника Ад и самого Ад по поверхности волокон стеклоткани. При этом формируются сферические частицы активного копонента. При использовании ЛК в качестве ТД распределение формируется наименее равномерное предшественника активного компонента. И Сформировавшиеся в данном случае частицы нельзя отнести ни к огранённым и ни к сферическим. Из исследования методом СЭМ следует: чем распределение равномерно предшественников носителю, тем более равномерно будет распределён активный компонент в результате термосинтеза, при этом решающее значение имеет природа ТД. Следовательно, ожидать, что наименьшей каталитической активностью будут обладать образцы, для которых в качестве ТД использовали ЛК.

В таблице 1 приведены результаты каталитических CO испытаний В реакции окисления образцов, приготовленных с использованием различных ТД. Из приведённых данных видно, что для образцов на СТ влияние ТД на каталитические свойства очень велико: использования образец, полученный без характеризуется температурой полупревращения (Т_{50%}) вдвое меньшей, а энергией активации (Еакт) – вдвое большей, чем аналогичный образец, полученный с использованием Гл или ЛК. Кроме того, скорость реакции (W^{220°C}) для образца без ТД превышает таковую для образца с ТД в 10 раз. Активности образцов, полученных с использованием ЛК и Гл совпадают при 220°C, при этом энергия активации в случае Гл в три раза меньше.

Тенденция влияния природы ТД на каталитические свойства при переходе от СТ к SiO_2 /СТ не сохраняется, что, вероятно, обусловлено изменением характера взаимодействия активого компонента с носителем. Для образцов на SiO_2 /СТ каталитическая активность мало изменяестя для различных ТД, $\Delta T_{50\%} = 17^{\circ}$ С, а значения энергии активации довольно высоки. Наиболее низкое значение энергии активации зафиксировано для образца, приготовленного с использованием ЛК. Это значение близко к величине, полученной для образца на СТ, приготовленного с ЛК. По-видимому, это связано с

полным разложением при термообработке лимонной кислоты до ${\rm CO_2}$ и ${\rm H_2O}$ ещё до того, как разложится или сгорит ацетат-ион.

При переходе от SiO $_2$ /CT к Al $_2$ O $_3$ /SiO $_2$ /CT почти все образцы показали более низкую активность: для образца без использования ТД $\Delta T_{50\%}=26^{\circ}$ C; для образца, приготовленного с использованием ЛК, $\Delta T_{50\%}=29^{\circ}$ C; для образца, приготовленного с использованием Гл, напротив, отмечается значительный рост активности ($\Delta T_{50\%}=-29^{\circ}$ C), энергия активации при этом уменьшается более чем в три раза. Причём в случае SiO $_2$ /CT этот образец был наименее активен, а для Al $_2$ O $_3$ /SiO $_2$ /CT — это самый активный образец.

Таблица 1. Каталитические свойства образцов, полученных с использованием различных топливных добавок и носителей в реакции окисления CO, X = 50%, $C_{CO} = 0.5$ об.%.

реакции окисления CO , $A = 50\%$, $C_{CO} = 0.5 00.\%$.					
Носитель	ТД	T _{50%}	$E_{a\kappa \tau.,}$	$W^{220^{\circ}C} \cdot 10^3$,	$W^{220^{\circ}C} \cdot 10^3$,
			кДж/моль	$c M^3 / (\Gamma_{KAT.} \cdot c)$	$cm^3/(\Gamma_{Ag} \cdot c)$
CT	-	204	53.1	39	780
	Гл	400	27.9	4	80
	Лк	400	97.5	8	160
SiO ₂ /CT	-	200	131.6	36	720
	Гл	217	138.1	36	720
	Лк	207	99.3	37	740
Al ₂ O ₃ /	-	226	46	21	420
SiO ₂ /CT	Гл	188	39.2	57	1140
	Лк	236	113.4	19	380

Таким образом, введение ТД, как правило, сильно снижает активность, возможно, из-за локальных перегревов и спекания серебра на немодифицированной стеклоткани, характеризующейся малой удельной поверхностью. В тоже время, разные ТД в различной степени снижают активность. Большое значение имеет также и природа поверхности носителя.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 10-03-00451 а и 11-03-90701-моб_ст.

Исследование активации катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок с помощью in-situ рентгенофазового анализа на синхротронном излучении

<u>Красников 1,2 Д.В.</u>, Кузнецов 1 В.Л., Шмаков 1,3 А.Н., Елумеева 1 К.В.

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5, 630090
 ² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090
 ³Институт ядерной физики, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева 11, 630090

krasnikovdmitry@gmail.com

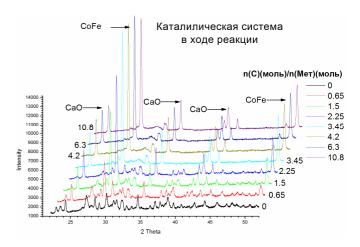
Многостенные (МУНТ) углеродные нанотрубки являются перспективным материалами, обладающими свойствами: физико-химическими, уникальными механическими, высокой электро и теплопроводностью. В связи с этим, МУНТ являются перспективным материалом для использования в различных областях науки и техники, аэрокосмическая промышленность, таких радиоэлектроника, конструкционные материалы, носители и т.д. В тоже время, области применения зависят от свойств отдельных МУНТ и/или свойств их агломератов. При этом свойства МУНТ зависят от геометрических параметров трубок (диаметра, длины), числа графеновых слоев отдельных нанотрубок, морфологии, дефектности, которые, в свою очередь, в основном определяются условиями роста МУНТ и свойствами используемого катализатора. Таким образом, необходимо тщательное исследование механизмов формирования компонентов катализатора, процессов формирования углеродного зародыша и роста нанотрубок, а также изменения структуры и морфологии катализатора в процессе роста МУНТ.

В данной работе произведено исследование процессов, протекающих при образовании МУНТ, с помощью in-situ рентгенофазового анализа на синхротронном излучении для различных типов катализаторов роста нанотрубок. Было исследовано влияние состава катализатора, носителя и способа подачи углеводородного сырья на динамику процесса и структурные свойства МУНТ, которые были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что металлический катализатор пребывает в кристаллическом состоянии в ходе эксперимента, а не в жидком, согласно общепринятым механизмам роста МУНТ [1]. Произведены оценки состава и размера каталитических частиц. Получены кинетические зависимости процессов накопления, протекающих при формировании активных каталитических частиц.

Полученные результаты будут использованы для оптимизации условий активации катализаторов in situ

непосредственно в условиях каталитического процесса (CVD) получения МУНТ с заданными свойствами (распределением по диаметру, морфологией).



Цитируемая литература

 Tessonnier J.-P., Su D.S., Catalytic synthesis of hydrogen, Recent Progress on the Growth Mechanism of CarbonNanotubes: A Review, *ChemSusChem*, vol. 4, pp. 824-847, 2011

Новый углеродный носитель для катализаторов

Кугатов П.В., Жирнов Б.С.

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Салавате, Республика Башкортостан, г. Салават, 453250, ул. Губкина, 22Б

kugpv@mail.ru

В промышленности широко применяются катализаторы на основе редких и благородных металлов, таких как платина, палладий и т.д. При этом для более эффективного использования самого металла его наносят на носители — материалы, обладающие высокой удельной поверхностью и механической прочностью, инертностью и термической стабильностью [1].

Наибольшее распространение получили оксидные и углеродные носители. При этом углеродные носители обладают рядом преимуществ. Во-первых, углеродные материалы стойки к действию кислых и щелочных сред. Во-вторых, технология извлечения ценных компонентов из отработанных катализаторов на углеродной основе более предпочтительна с технико-экономической и экологической точек зрения, так как предусматривает огневую переработку отработанных катализаторов с получением золы, обогащенной ценными компонентами (драгоценными металлами) [2].

Среди всех видов пористых углеродных материалов наиболее широкое применение в промышленности нашли активные угли, получаемые ИЗ разнообразного активации углеродсодержащего сырья методом (парогазовой, химической или смешанной) [3, 4]. Причем лишь небольшая часть (около 1 %) всех производимых углей используется для производства катализаторов [1]. Это обусловлено их микропористой структурой, высоким содержанием зольных компонентов, низкой механической прочностью и рядом других негативных качеств.

Большинства из этих недостатков лишен пористый углеродный материал Сибунит, выпускаемый ИППУ СО РАН [5]. Технология его получения включает стадию пиролитического уплотнения гранул сажи с последующей активацией, при которой происходит селективное выгорание материала сажевых частиц. Однако данный материал имеет очень высокую стоимость, к тому же технология его приготовления не позволяет получать его в виде таблеток.

Существует другой подход к созданию пористых углеродных материалов на основе сажи. Так, например, ранее предложен способ получения подобных материалов, заключающийся в смешивании сажи со связующим материалом и растворителем, гранулировании данной смеси и карбонизации полученных гранул при температуре 600-1200°С [6-8]. При этом в качестве

связующего материала используют полимерные смолы, а в качестве растворителя – различные органические растворители. Существенным недостатком описанного способа является то, что указанные материалы имеют высокую стоимость. Более перспективно в качестве связующего материала использовать дешевое недефицитное углеводородное сырье, обладающее спекающими свойствами и дающее высокий выход коксового остатка. Типичным примером такого сырья являются нефтяные пеки – продукт неполного коксования тяжелых нефтяных остатков [9].

Нами были получены образцы пористого углеродного материала на основе нефтяного пека, полученного в ГУП ИНХП РБ, и сажи [10, 11]. В качестве растворителя применяли углеводороды нормального и ароматического строения. Предлагаемый нами способ получения пористого углеродного материала состоит из следующих основных стадий: смешение измельченного нефтяного пека и сажи в сухом виде; смешение после добавления растворителя; гранулирование полученной смеси; карбонизация при температуре 600-1000°С.

В результате карбонизации «зеленых» гранул получается пористый углеродный материал с развитой удельной поверхностью ($50-200 \text{ м}^2/\text{г}$) и большим удельным объемом пор ($0,4-1,0 \text{ см}^3/\text{г}$). Гранулы данного пористого углеродного материала также характеризуются высокой механической прочностью на раздавливание ($1,5-10,0 \text{ M}\Pi a$) и низким содержанием золы (менее 1 %). Поэтому он может найти промышленное применение в качестве катализаторного носителя.

Цитируемая литература

- [1] Э.Б. Стайлз, Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика, Под ред. А.А. Слинкина, М.: Химия, 240 с., **1991**
- [2] Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T., Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Applied Catalysis A: General*, vol. 173, no. 2, pp. 259-271, 1998
- [3] Кинле Х., Бадер Э., Активные угли и их промышленное применение, Л.: Химия, 216 с., 1984
- [4] Бутырин Г.М., Высокопористые углеродные материалы, М.: Химия, 192 с., 1976
- [5] Суровикин В.Ф., Суровикин Ю.В., Цеханович М.С., Новые направления в технологии получения углерод-углеродных материалов. Применение углерод-углеродных материалов, *Российский химический журнал*, т. 51, № 4, стр. 111-118, **2007**
- [6] Pat. 4029600 US, Schmitt J.L., Walker P.L., Castellion G.A., 1977

- [7] Majowski G, Toda Y, Sanada Y, Ouchi K., Fabrication of porous carbon briquettes with narrow distribution of pore size, *Carbon*, vol. 9, no 5, pp. 681-685, 1971
- [8] Федоров Н.Ф., Нетрадиционные решения в химической технологии углеродных сорбентов, Российский химический журнал, т. 39, № 6, стр. 73-83, 1995
- [9] Сюняев З.И., Нефтяной углерод, М.: Химия, 272 с., 1980
- [10] Пат. 2417835 РФ, Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Зольников В.В., Бюл. № 13. **2011**
- [11] Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Получение пористых углеродных материалов на основе нефтяного пека и сажи, *Башкирский химический журнал*, т. 18, № 2, стр. 81-84, **2011**

Применение УФ-Вид спектроскопии для анализа физикохимических свойств катализаторов

Ларина Т.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 5

larina@catalysis.ru

Одной главных фундаментальных проблем гетерогенного катализа является установление причинносвязей между условиями строением, физико-химическими и каталитическими свойствами гетерогенных катализаторов. Для изучения структуры и морфологии, электронных, магнитных и гетерогенных свойств катализаторов установления природы активного компонента широко применяют физические и физико-химические методы исследования. В качестве активного компонента в зависимости от типа катализатора (массивный или нанесенный) и каталитической реакции могут быть внедренные в приповерхностные и поверхностные слои носителя изолированные катионы, кластеры металлические частицы. Для изучения зарядового состояния активного компонента гетерогенного катализатора чаще всего используют рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и УФ-Вид спектроскопии. Методом РФЭС состояние поверхности катализатора, так как глубина анализа равна 1-5 нм (20-30 нм при ионном травлении образца). При этом в процессе регистрации спектра РФЭС часто наблюдаются существенные изменения в состоянии исходного образца - под воздействием мощного пучка света происходит окисление металлических частиц меди и золота. Метод УФ-Вид спектроскопии позволяет получать информацию как о поверхности массивных и нанесенных гетерогенных катализаторов, так и их объеме. При регистрации спектров диффузного отражения методом УФ-Вид спектроскопии не наблюдается каких-либо воздействий на образец и изменения его свойств, поскольку энергия источников излучения мала, а глубина проникновения луча при анализе образца в виде порошка составляет порядка миллиметра. Особенно эффективно применение метода УФ-Вид спектроскопии для изучения электронного состояния катионов d- и f-элементов. Этот метод позволяет определять степень окисления и координационное число катионов, а также природу их взаимодействия между собой и с носителем. Метод УФ-

Вид спектроскопии позволяет делать качественный анализ образцов в виде порошка и таблеток, и на тех же приборах можно исследовать растворы и проводить количественный содержания d-элементов, подобно химического анализа. В сравнении с другими физикохимическими методами исследования (РФЭС и РФА) метод УФ-Вид спектроскопии позволяет работать с образцами, содержащими элементы в малых количествах (сотые доли массовых процентов и ниже), при этом исследовать многокомпонентные системы (с большим набором элементов) в высокодисперсном состоянии (в отличие от метода РФА). Зарегистрированные УФ-Вид спектры в режиме отражения можно легко преобразовать в спектры поглощения, анализ которых давно разработан и представлен во многих монографиях.

Основные положения доклада будут проиллюстрированы данными УФ-Вид спектроскопии по исследованию нескольких массивных и нанесенных кислородсодержащих систем, используемых в качестве гетерогенных катализаторов различных химических процессов [1-5].

Благодарности

Автор выражает благодарность всем своим соавторам работ, цитируемых в докладе.

Работа выполнена при частичной поддержке Программы грантов Президента РФ (грант № НШ-5797.2008.3) и Роспрома: государственный контракт № ПБ-07-382-НТБ-К в рамках ФЦП "Национальная технологическая база" на 2007-2011 годы".

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Снытников В.Н., Стояновский В.О., Ларина Т.В., Криворучко О.П., Ушаков В.А., Пармон В.Н., Лазерно-индуцированная люминесценция модельных катализаторов Fe/Al₂O₃ и Cr/Al₂O₃, Кинетика и катализ, т. 49, № 2, стр. 307-314, **2008**
- [2] Симонова Л.Г., Зирка А.А., Решетников С.И., Ларина Т.В., Литвак Г.С., Пинаева Л.Г., Исупова Л.А., Влияние условий

- термообработки на физико-химические и каталитические свойства хромсодержащего катализатора гидрофторирования тетрахлорэтилена в пентафторэтан, *Кинетика и катализ*, т. 52, N2, стр. 429-437, **2011**
- [3] Krivoruchko O.P., Larina T.V., Shutilov R.A., Gavrilov V.Yu., Yashnik S.A., Sazonov V.A., Molina I.Yu., Ismagilov Z.R., Effect of the Electronic State and Copper Localization in ZSM-5 Pores on Performance in NO Selective Catalytic Reduction by Propane, Applied Catalysis B.: Environment, vol. 103, no. 1-2, pp. 1-10, 2011
- [4] Будуква С.В., Климов О.В., Литвак Г.С., Чесалов Ю.А., Просвирин И.П., Ларина Т.В., Носков А.С., Дезактивация и окислительная регенерация современных катализаторов глубокой гидроочистки
- дизельного топлива: окислительная регенерация катализатора ИК-ГО-1, *Журнал прикладной химии*, т. 84, № 1, стр. 95-102, **2011**
- [5] Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Киреева Т.В., Доронин В.П., Лихолобов В.А., Исследование процесса формирования платиновых центров на основных носителях типа слоистых двойных гидроксидов. 2. Влияние природы межслоевого аниона алюмомагниевых слоистых гидроксидов на процесс закрепления платины и формирование Pt/MgAlO_x, Кинетика и катализ, т. 52, №6, В печати, 2011

Изучение влияния условий синтеза на каталитические свойства нанесенных палладиевых катализаторов селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена

Ласкин¹ А.И., Ламберов¹ А.А., Ильясов¹ И.Р., Герасимова¹ А.В., Шатилов² В.М.

 1 ФГАОУ ВПО «Казанский (Приволжский) Федеральный университет», 420008, РТ, г. Казань, ул. Кремлёвская, 18 2 ОАО «Нижнекамскнефтехим», 423574, РТ, г. Нижнекамск

artemka166@mail.ru

На сегодняшний день предъявляются достаточно жёсткие требования к содержанию ацетиленовых и диеновых углеводородов в товарном пропилене, используемом для получения полимерных материалов. Очистку пропилена от данных примесей проводят методом селективного гидрирования в основном в присутствии нанесенных на оксид алюминия палладиевых катализаторов.

Несмотря на достаточно большое количество экспериментальных исследований в области селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов, задача увеличения выхода целевого продукта при одновременном обеспечении высокой активности и стабильной работы катализатора в условиях промышленной эксплуатации до настоящего времени полностью не решена. Поэтому целью данной работы является разработка катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции.

В работе в качестве носителя катализаторов использовали δ - Al_2O_3 , характеризующийся низкой кислотностью, что обеспечивает уменьшение количества образующихся олигомеров на его поверхности.

Для синтеза экспериментальных катализаторов использовали органические соединения палладия — ацетатный и ацетилацетонатные комплексы, которые наносили из метилен хлорида и бензола, соответственно. Для синтеза образцов из ацетатного комплекса были также использованы технологии нанесения активного компонента из водного раствора уксусной кислоты методами адсорбционной пропитки, пропитки по

влагопоглощению и под вакуумом. Согласно результатам каталитических испытаний условиях конверсии ацетиленовых соединений, высокими конверсией метилацетилена пропадиена селективностью по пропилену обладают катализаторы, синтезированные нанесением ацетата палладия из метилен хлорида и раствора уксусной кислоты адсорбционной и вакуумной пропитки, соответственно. Конверсия и селективность первых составляют 99,2% и 59,8%, а вторых – 99,3% и 43,4%, соответственно.

Увеличение количества активного компонента в образцах, синтезированных нанесением ацетатного комплекса из метилен хлорида, с 0,03 до 0,04 и 0,05 мас.% приводит к одновременному снижению конверсии метилацетилена и пропадиена до 92,3% и росту селективности по пропилену до 70,2%, что вероятно обусловлено формированием более крупных частиц палладия с высоким количеством координационнонасыщенных атомов активного компонента, обладающих низкой акцепторной способностью к ненасыщенным соединениям.

Увеличение температуры изотермической обработки от 300 до 500°С сопровождается уменьшением конверсии ацетиленовых и диеновых соединений и росту селективности по пропилену, что вероятно также обусловлено увеличением диаметра частиц палладия в результате их агрегации.

Полифункциональные материалы на основе Ag/SiO₂

Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36, 634050

GrigoriyMamontov@mail.ru

Материалы, содержащие серебро, находят широкое применение в оптике, оптоэлектронике, фармацевтике, сенсорике, катализе и других областях промышленности, что связано с широким спектром свойств серебра. Серебро обладает различной активностью в зависимости от состояния и дисперсности, серебросодержащих поэтому при создании функциональных материалов необходима определённая организация поверхности и внутренней материала, обеспечивающая стабильность материала, так и активного компонента.

Серебро в высокодисперсном состоянии обладает оптической активностью в видимой и ближней УФ области, определяемой размером и формой частиц серебра [1]. Это используется при разработке сенсоров с оптическим детектированием, для создания оптических фильтров и оптических приспособлений в электронике. Металлическое серебро является одним из наилучших проводников электрического тока; системы, содержащие высокодисперсные частицы серебра, облалают полупроводниковыми свойствами; ионное серебро выступает в качестве переносчика заряда в ионных проводниках [2]. Нельзя не упомянуть и биологическую активность серебра: на основе серебра разрабатываются препараты, противомикробные лекарственные бактерицидные повязки, приспособления для очистки воды [3]. Значительное применение нашли материалы на основе серебра, нанесённого на оксидные носители, в качестве катализаторов окисления метанола формальдегид, эпоксидирования этилена, окисления этиленгликоля в глиоксаль, а также глубокого окисления органических веществ [4, 5].

В качестве объекта исследования в настоящей работе выбрана система, представляющая собой высокодисперсное серебро, нанесённое на поверхность силикагеля. Предложены способы управления пористой структурой носителя, дисперсностью серебра, состоянием и кристаллической структурой частиц активного компонента, оценена их реакционная способность и каталитическая активность в реакциях глубокого и паршиального окисления.

Для управления пористым пространством силикагеля предложена обработка аммиаком в критических условиях (4-5 атм, 100-150°С). Показано, что управление условиями обработки (температура, концентрация аммиака, время обработки) позволяет регулировать распределение пор по

размерам и количество функциональных групп (Si-OH) (ИК-спектроскопия) на поверхности носителя, участвующих в стабилизации частиц серебра.

Для Ag/SiO_2 показано, что под воздействием окислительных обработок происходит диспергирование серебра вдоль поверхности носителя и стабилизация частицсеребра размером 2-10 нм за счёт образования промежуточной фазы силиката серебра. Полученные таким образом частицы серебра слабо окристаллизованы (РФА, ПЭМ ВР) и обладают высокой реакционной способностью. Модифицирование Ag/SiO_2 фосфорной кислотой проводит к возможности обратимого окислениявосстановления серебра [6], т.е. изменения состояния серебра от ионного до кластерного и металлического.

Таким образом, на основе Ag/SiO_2 возможно создавать функциональные материалы с заданными свойствами. Разработанные подходы позволяют управлять состоянием серебра, размером частиц серебра, что является ключевым при использовании таких систем в ряде практических приложений.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Гранта Министерства образования и науки РФ (Постановление правительства РФ № 218 от 9.04.2010), договор № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010.

Цитируемая литература

- [1] Ershov B.G., Janata E., Henglein A., Growth of silver particles in aqueous solution: long lived "magic" clusters and ionic strength effects, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 339-343, **1993**
- [2] Arsalane S., Ziyad M., Coudurier G., Vedrine J.C., Silver-cluster formation on AgZr₂(PO₄)₃ and catalytic decomposition of butan-2-ol, *Journal of Catalysis*, vol. 159, pp. 162-169, 1996
- [3] Landry B.K., Nadworny P.L., Omotoso O.E., et al, The kinetics of thermal instability in nanocrystalline silver and the effect of heat treatment on the antibacterial activity of nanocrystalline silver dressings, *Biomaterials*, vol. 30, pp. 6929-6939, 2009
- [4] Mizuno N. Modern heterogeneous oxidation catalysis, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 341 p., 2009
- [5] Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С., Глиоксаль, М.: Академия, 247 с., 2007
- [6] Мамонтов Г.В., Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В. Влияние добавок фосфата на окисление/восстановление серебра на поверхности SiO₂, Журнал физической химии, т. 85, стр. 1657-1663, 2011

Синтез серебросодержащих катализаторов на основе пористого блочного диоксида кремния для реакции низкотемпературного окисления СО

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050 ² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5, 630090

taina_i@mail.ru

Хорошо серебро известно. что проявляет каталитическую активность В реакциях окисления органических соединений. Не так давно была обнаружена активность серебряных катализаторов на основе SiO2 в реакции каталитического окисления монооксида углерода. Основной критерий эффективности работы данных систем - наличие активности в области низкотемпературной реакции окисления СО [1-3].

Нами синтезированы блочные пористые нанокомпозиты Ag/SiO_2 . В качестве носителя использовали макро- и мезопористый блочный диоксид кремния, полученный золь-гель методом. Пористая структура матрицы позволяет получать стабильные частицы металлов, закреплённые на стенках пор.

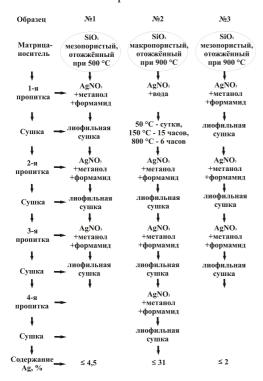


Схема. Получение композитов Ag/SiO₂.

Для исследования влияния структуры композитов на их активность в реакции окисления СО по Схеме были синтезированы образцы с различным содержанием и размером частиц серебра.

В качестве растворителя для нитрата серебра использовали метанол, который не вызывает активную агрегацию частиц серебра в процессе их формирования, в роли восстановителя выступал формамид. Поскольку необходимым условием было получение частиц металла в нанометровом диапазоне, раствор готовили с малой концентрацией ионов серебра, поэтому для достижения оптимального содержания серебра в композите пропитку полученным раствором проводили несколько раз.

На ИК-спектрах всех образцов после лиофильной сушки (рис. 1) имеются полосы, характерные для диоксида кремния (1087, 808 см⁻¹ и др.), полосы, относящиеся к формамиду (2891, 605 см⁻¹ и др.) и к муравьиной кислоте, образующейся при распаде формамида в растворе (1688, 3426 см⁻¹).

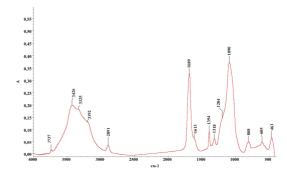


Рис. 1. ИК-спектр образца № 1.

После выдерживания композита в атмосфере кислорода (500°C) и водорода (200°C) в спектре остаются лишь полосы, принадлежащие SiO_2 . Наличие металлического серебра в образцах подтверждено данными рентгенофазового анализа (рис. 2). На рентгенограмме имеются четкие пики, относящиеся к серебру и аморфному диоксиду кремния.

Состояние серебра в образце анализировалось посредством спектроскопии диффузного отражения. Спектры отражения были транспонированы с помощью преобразования Кубелки-Мунка в форму, характерную для спектров поглощения. В области 400 нм находится пик плазмонного поглощения (ПП) наночастиц серебра. Смещение максимума ПП в длинноволновую область говорит об увеличении размера частиц серебра по сравнению с другими образцами.

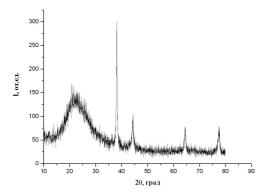


Рис. 2. Рентгенограмма образца № 1.

Образец № 3 характеризуется наличием как малых частиц серебра (о чем говорит положение ПП в области 397 нм), так и больших частиц серебра (наличие провала в спектре в области 325 нм). В двух других образцах частицы мало отличаются по размеру.

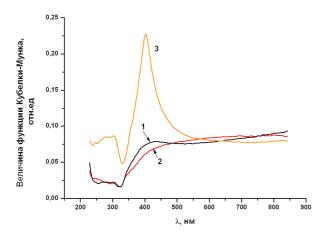


Рис. 3. Спектры поглощения образцов (номера образцов соответствуют схеме).

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, полученные с использованием формамида в качестве восстановителя частицы серебра, являются поликристаллическими (рис. 4).

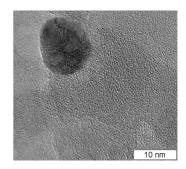


Рис. 4. ПЭМ фото частиц серебра, сформировавшихся в порах образца \mathbb{N}_2 1.

Содержание серебра в композитах, измеренное посредством рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, изменялось от 0,6 (образец № 2) до 9,7 (образец № 3) вес.%.

Было проведено (рис. 5) тестирование каталитической активности образцов в реакции низкотемпературного окисления СО в проточном реакторе. Исследование проводили методом температурно-программированной реакции (light-off) в автоматизированной установке с проточным реактором и масс-спектрометрическим анализом газовой смеси.

Исходя из полученных данных можно заключить, что, не смотря на разницу в структуре носителя, распределении частиц серебра по размерам и содержании серебра в композите, все образцы имеют близкую каталитическую активность в реакции низкотемпературного окисления СО. При этом аналогичные композиты, полученные с использованием в качестве восстановителя полигликолей и поливинилпирролидона, такой активностью не обладают [4]. В дальнейшем планируется выявить факторы, отвечающие за формирование активных центров.

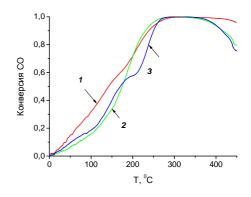


Рис. 5. Температурная зависимость конверсии СО (номера образцов соответствуют схеме).

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н. Боронину А.И. и к.х.н. Славинской Е.М. за помощь в исследовании структуры и каталитической активности образцов, а также к.х.н. Изаак Т.И. за помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-90715-моб_ст.; программы УМНИК.

Цитируемая литература

- Yu L., Shi Ya., Zhao Z. et al, Ultrasmall silver nanoparticles supported on silica and their catalytic performances for carbon monoxide oxidation, Catalysis Communications, In Press, 2011
- [2] Zhang X., Qua Z., Li X. et al, Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO_2 catalysts, Separation and Purification Technology, vol. 72, pp. 395-400, **2010**
- [3] Qu Z., Cheng M., Shi C., Bao X., Low-temperature selective oxidation of CO in H₂-rich gases over Ag/SiO₂ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 239, pp. 22-31, 2005
- [4] Изаак Т.И., Мартынова Д.О., Кибис Л.С., Стонкус О.А., Сборник научных трудов VIII Международной конференции студентов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, стр. 326-328, 2011

Пористая металлокерамика СВС для блочных каталитических систем

Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Китлер В.Д., Восмериков А.В., Барбашин Я.Е.

¹Учреждение Российской академии наук Томский научный центр СО РАН, г. Томск, проспект Академический, 10/4 ²Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, проспект Академический, 4

maznoy_a@mail.ru

В отличие от традиционных зернистых катализаторов, каталитические системы многократное повышение производительности процесса химической конверсии природного газа. Применение метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является энергоэффективным подходом синтеза блочной самосвязанной пористой металлокерамики, включающей развитую сеть газотранспортных каналов и сочетающую механически прочного носителя и активного компонента катализатора. Конечный продукт СВС образуется в виде газопроницаемого скелета заданной геометрической формы с равномерно распределенным каталитически активным компонентом. B настоящее использование метода СВС для получения блочных катализаторов ограничено недостатком фундаментальной возможностях направленного информации регулирования структуры, каталитических и других функциональных свойств целевого продукта. посвящена изучению особенностей морфологии пористости материалов **CBC** методиками стереометрической металлографии.

Особенности морфологии порового пространства материалов сформированных волной **СВ-синтеза**

На основе комплексных исследований определены особенности и общие закономерности морфологии пористых проницаемых материалов сформированных волной СВС в стационарных, автоколебательных, многоочаговых и упорядоченно-спиновых режимах синтеза [1]:

- 1. В зависимости от режима синтеза СВС материалы могут характеризоваться анизотропными, градиентными и периодическими структурами пористости. Смена режимов управляется составом шихты, долями легкоплавких и газообразующих компонентов.
- 2. Теплопотери в процессе синтеза значительно определяют структуру пористости конечного продукта: более холодные области сохраняют исходную структуру порошкового компакта, а более горячие области могут сплавляться с образование структур с закрытой пористостью.
- 3. Мезоструктура материалов, определяющая гидро- и газотранспортные свойства материала, обусловлена структурой скелета пористого материала и сильно зависит от режима синтеза.
- 4. Субмезоструктура, определяющая прочностные и теплофизические свойства материалов СВС, характеризуется замкнутыми порами, локализованными в скелете пористого материала. Параметры субмезоструктуры слабо зависят от режима синтеза и регулируются гетерогенностью шихты и долей газифицирующей добавки.
- 5. СВС материалы обладают анизотропией параметров уровней мезо- и субмезопористостей, что обусловлено волновой природой синтеза и поры и элементы скелета преимущественно ориентированы в тангенциальном направлении макроскопического фронта волны СВС.

Влияние на морфологию пористости относительной плотности исходного образца и степени разбавления шихты инертным компонентом

Для управления параметрами СВ-синтеза материалов с заданным химическим составом пользуются приёмами варьирования относительной плотности образцов (Δ) и степени разбавления шихты термически инертным разбавителем (σ) . Рассмотрено влияние параметров на морфологию пористости на примере титан-кремний. модельной системы Исходными компонентами служили порошки ПТЭМ, КР-1 и порошок Al_2O_3 химической чистоты в качестве разбавителя. Компоненты смешивались в соотношении 74 мас.% Ті и 26 мас. % Si и формовались в цилиндрические образцы диаметром 20 мм, высотой 30-40 мм. Для изучения влияния Δ использовались фракции порошков 160-200 мкм, Δ образцов варьировалась от насыпной до получаемой при давлении прессования в 280 МПа. Для изучения влияния о использовались фракции 40-50 мкм, степень разбавления о определялась как массовый процент разбавителя в шихте, образцы прессовались до Δ = 0,52. Синтез проводился по стандартной методике в среде аргона при давлении 10⁵ Па.

Расчёт параметров морфологии пористости проводился по методикам металлографического анализа пористых проницаемых материалов (ППМ), обладающих сложной структурой пористости [2]. Методики позволяют определять такие параметры мезоструктуры ППМ как размер пористого канала D_{Can} , удельную площадь поверхности открытой пористости S_{Surf} и размер элемента пористого скелета D_{El} , а так же следующие параметры субмезоструктуры: среднеповерхностный размер замкнутых пор D_P , количество замкнутых пор в удельном объеме скелета исследуемого материала N, параметр ω , характеризующий процентную долю закрытой пористости от общей пористости материала и пр.

На рис. 1 представлены зависимости параметров морфологии пористости от относительной плотности Δ , а на рисунке 2 — от степени разбавления σ ; кривые 1 соответствуют значениям D_P ; кривые 2 — D_{EI} ; кривые 3 — D_{Can} ; кривые 4 — S_{Surf} .

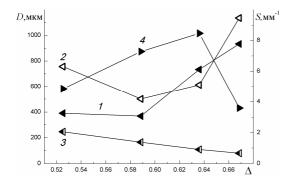


Рис. 1. Зависимость параметров морфологии от Δ .

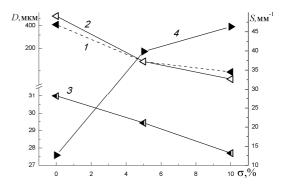


Рис. 2. Зависимость параметров морфологии от σ.

На рис. З представлены параметры субмезоструктуры материалов СВС в зависимости от Δ и σ . Кривые 1 и 2 характеризуют зависимости параметров ω и N от относительной плотности, а кривые 3 и 4 — от степени разбавления, соответственно.

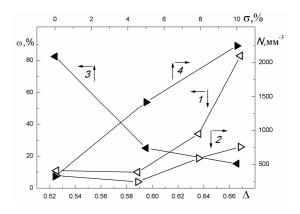


Рис. 3. Параметры закрытой пористости материалов СВС в зависимости от Δ и σ .

Для получения блочной пористой металлокерамики необходимо подбирать материалы c большими значениями S_{Surf} и малыми значениями ω . Как видно из рис. 1 и рис. 3, наибольшие значения S_{Surf} наблюдаются для средних значений Δ , что объясняется уменьшением влияния капиллярных эффектов на процессы коалесценции вещества в волне горения. При больших значениях Δ возникают структуры закрытой пористости, параметр ю достигает 80%. Однако даже при незначительном разбавлении шихты инертным веществом происходит кратное увеличение S_{Surf} и снижение ω (рис. 2, рис. 3). Величина характеризующая транспортные D_{Can} , способности металлокерамики, по порядку величины соотносится с размером исходных частиц порошковых компонентов.

Таким образом, при разработке технологии металлокерамики СВС для использования в блочных каталитических системах необходимо комбинировать оба приёма управления структурой. Варьирование относительной плотности и степени разбавления

инертным компонентом значительно определяет морфологию пористости, поэтому учёт влияния данных параметров является важным для прогнозирования функциональных свойств каталитических систем.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ №11-03-98011.

Цитируемая литература

- [1] Мержанов А.Г., Мукасьян А.С., Твердопламенное горение, М.: ТОРУС ПРЕСС, 336 с., **2007**
- [2] Мазной А.С., Кирдяшкин А.И., Максимов Ю.М., Методики стереометрического анализа морфологии пористых проницаемых материалов, Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, № 3, стр. 44-50, 2011

Исследование 1% Pd/стеклоткань и 1% Pd/5% γ - Al₂O₃/стеклоткань ПСТ-катализаторов селективного жидкофазного гидрирования ацетилена

¹Учреждение Российской академии наук Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54

²Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, г. Новосибирск , 630090, пр. Акад. Лаврентьева, 5

shishkina_oo@ihcp.oscsbras.ru

В последнее время научный и практический интерес проявляется к стекловолокнистым материалам как носителям для катализаторов различных процессов, в том числе и процесса селективного гидрирования ацетилена в этилен [1]. В определенных условиях на таких носителях образуются высокоактивные состояния металлов. Это, как считают авторы [1], обусловлено специфическим строением стекловолокна особенностями локализации наносимых компонентов. При высокотемпературной обработке возможно проникновение микрочастиц палладия (атомов, кластеров) межслоевые пространства силикатных Микрочастицы, находящиеся внутри стекломатрицы, проявляют более высокую каталитическую активность повышенных температурах), находящиеся на внешней поверхности, и очень высокую селективность (практически 100 %). Применение таких катализаторов эффективно в газофазном гидрировании ацетилена. В случае жидкофазного селективного гидрирования из-за диффузионного торможения целесообразно использовать катализаторы, в которых активные компоненты находятся на внешней поверхности стекловолокна.

Свойства катализаторов определяются не только составом, но, в не меньшей степени, способом их получения.

Одним из эффективных методов приготовления нанесённых катализаторов является поверхностный

самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) [2]. Метод заключается в самораспространяющемся по носителю (стеклоткани) беспламенном нанесённых предшественников активного компонента (самих или с топливными добавками), что позволяет за минуты приготовить катализатор, при этом температуры синтеза можно варьировать в диапазоне 300-1000°C. Таким образом, ПСТ даёт возможность быстрого синтеза металлоксидных и металлических катализаторов на носителях разной природы, позволяя в широких пределах варьировать состав катализаторов и параметры синтеза получения требуемых физико-химических каталитических свойств. При этом относительная экологическая безвредность, низкие энергетические затраты и технологичность процесса делают данный метод перспективным.

Экспериментальная часть

В качестве предшественников использовали раствор $Pd(NO_3)_2$, топливную добавку (TД) – лимонную кислоту (CA), носитель – Zr-содержащую стеклоткань (CT) и Zr-содержащую стеклоткань, модифицированную вторичным носителем $(5\%\gamma-Al_2O_3/CT)$. Каталитические испытания образцов проводили в безградиентном проточном встряхиваемом реакторе в условиях: исходная смесь 4 об.% C_2H_2 , 90 об.% H_2 , 2 об.% CO и 4 об

90°C, объемная скорость газовой смеси 100 мл/мин, частота качаний «утки» \geq 5-6 с⁻¹, масса катализатора 0,40 г. Продолжительность эксперимента ~ 450 мин. Полученные методом ПСТ образцы были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Для сравнения с катализаторами, полученными методом ПСТ, были приготовлены образцы традиционным методом (пропитка, сушка, восстановление в водороде при 200°C, 3 часа).

Результаты и обсуждение

Исходная стеклоткань характеризуется малой удельной поверхностью ($< 1.0 \text{ м}^2/\Gamma$), модифицирование стеклоткани путём нанесения на неё оксида алюминия из алюмозоля позволило на порядок увеличить удельную поверхность [3]. Это даёт возможность получать более дисперсные частицы нанесённого палладия.

Методом СЭМ исследовали распределение активного компонента по поверхности немодифицированного носителя. По данным СЭМ в образце 1% Рd/СТ, приготовленном методом ПСТ, активный компонент распределён по поверхности носителя в виде крупных частиц (100-200 нм), также наблюдаются скопления частиц между волокнами носителя.

Исследование влияния вторичного носителя на распределение активного компонента по поверхности носителя проводили для образца 1% Pd/5% γ-Al₂O₃/CT, полученного методом ПСТ. Показано, что вторичный носитель занимает пространство между волокнами стеклоткани, а также отдельными крупными частицами осаждается на их поверхности. На поверхности как исходного, так и вторичного носителей присутствуют дисперсные частицы палладия, меньшие по размерам, чем немодифицированной частицы, полученные на стеклоткани; имеют место скопления частиц между волокнами.

Методом ПЭМ исследовали состояние активного компонента, его распределение и размер частиц. Для образца 1% Рd/СТ, полученного методом ПСТ, обнаружены первичные и агломерированные частицы палладия (Pd^0 и PdO) с размером от 20 до 200 нм (рис.1).

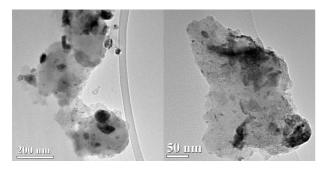


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образца 1% Рd/СТ (Pd:CA (1:25), ΠCT).

Для образца 1%Рd/5% у-Al₂O₃/CT, приготовленного методом ПСТ, наблюдается большое количество частиц металлического палладия (Pd⁰) и PdO. Размер частиц варьирует от 2-3 нм до 100 нм (рис.2).

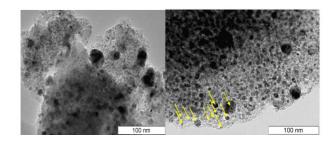


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образца 1% Рd/ 5% γ-Al₂O₃/CT (Pd:CA (1:25), ΠCT).

В таблице 1 приведены результаты каталитических испытаний в реакции селективного жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в присутствии СО.

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний образцов

1%Pd/CT и 1%Pd/5%γ-Al₂O₃/CT.

Образец	Способ	$X(C_2H_2),$	$S(C_2H_4),$
ооризец	приготовления	%	%
1% Pd/CT	традиционный метод	40	64
1% Pd/CT	Pd:CA (1:25), ПСТ	47	62
1% Pd/5% γ-Al ₂ O ₃ /CT	традиционный метод	100	97
1% Pd/5% γ-Al ₂ O ₃ /CT	Pd:CA (1:25), ПСТ	99	93

Согласно каталитическим данным, образцы 1% Рd/СТ, приготовленные методом ПСТ и традиционным методом, малоактивны в исследуемой реакции вследствие низкой дисперсности нанесённого палладия.

Для ПСТ-образцов 1% Рd/5% у-Al₂O₃/СТ наблюдаются высокие конверсии и селективности по этилену, сопоставимые c данными катализаторов, лля приготовленных традиционным методом.

основании полученных результатов, что близость каталитических заключить изученных образцов, приготовленных традиционным и ПСТ методами, связано с быстрым (до 15 мин) восстановлением в реакционных условиях оксида палладия. изначально, после процесса ПСТ. присутствующего в катализаторе, и, судя по примерному равенству селективностей, близкой дисперсностью палладия в исследованных катализаторах.

Показано, что крупные частицы палладия формируются на поверхности немодифицированной стеклоткани, в то время как оксил палладия и более дисперсные частицы металлического палладия стабилизируются на вторичном носителе γ -Al₂O₃.

Благодарности

Цитируемая литература

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-03-00335 а.

- [1] Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С., Каталитические процессы на основе стекловолокнистых катализаторов, *Катализ* в промышленности, №2, стр. 12-18, **2011**
- [2] Патент РФ № 2284219 от 27.04.**2005**
- [3] Заявка на выдачу патента на изобретение № 2011105209 от 11.02.**2011**

Увеличение активности оксида алюминия в процессе скелетной изомеризации н-бутенов путём его гидротермальной обработки

Мухамбетов И.Н., Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Залялиев Р.Ф.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

hello_@bk.ru

Процесс скелетной изомеризации н-бутиленов, используемый для получения изобутилена — мономера в производстве синтетических каучуков, осуществляется на катализаторе γ -оксиде алюминия (γ -Al₂O₃), эффективность работы которого в значительной степени обуславливается его пористой структурой и кислотно-основными свойствами поверхности [1]. Одним из эффективных способов регулирования фазового состава и пористой структуры оксида алюминия является гидротермальная обработка исходного гидроксида (ГОА) или оксида алюминия (ОА) [2].

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния гидротермальной обработки (Γ TO) на структуру и каталитическую активность Al_2O_3 в процессе скелетной изомеризации н-бутиленов.

В качестве объектов исследования были использованы следующие образцы Al_2O_3 : № 1 — получен из гидроксида алюминия псевдобемитной структуры без ГТО; № 2 и 3 — получены ГТО образца № 1 при 150 и 200°С, соответственно, в течение 6 ч; № 4 и 5 — получены ГТО гидроксида алюминия псевдобемитной структуры при 150 и 200°С, соответственно, в течение 6 ч.

Кристаллическая структура образцов исследовалась методом рентгенофазового анализа, пористая структура – методом низкотемпературной адсорбции азота, кислотно-основные свойства – методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО и CDCl₃. Каталитическая активность оценивалась как отношение количества образовавшегося изобутилена, к количеству н-бутиленов в сырье.

Показано, что ГТО гидроксида алюминия приводит к росту размеров микрокристаллитов, снижениию удельной поверхности ОА, а также снижению числа кислотно-основных центров, в результате чего происходит снижение активности в реакции скелетной изомеризации

н-бутенов, а ГТО оксида алюминия позволяет получить более мелкие кристаллиты γ -Al $_2$ O $_3$, что приводит к росту кислотности образующегося после прокаливания при 550°C OA, и, как следствие, к возрастанию каталитической активности.

При сопоставлении результатов исследования кислотноосновных свойств образцов с данными их каталитической активности в процессе скелетной изомеризации н-бутенов, была выявлена тенденция увеличения каталитической активности данных образцов с ростом ЛКЦ ($Q_{CO}=40\text{-}50$ кДж/моль) (рис. 1).

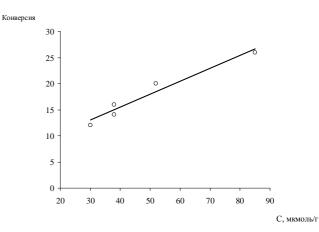


Рисунок 1. Зависимость каталитической активности образцов № 1-5 в процессе скелетной изомеризации н-бутенов от содержания сильных ЛКЦ ($Q_{CO} = 40\text{-}50$ кДж/моль).

Данный метод был использован для увеличения активности промышленных образцов оксида алюминия в реакции скелетной изомеризации н-бутенов. Для двух образцов после ГТО в течение 3 часов при 150°C активность увеличилась с 10 и 25 до 30%.

Цитируемая литература

- [1] Ламберов А.А., Ситникова Е. Ю., Гильмуллин Р.Р. и др., Катализ в промышленности, т. 2, стр. 18, **2009**.
- [2] Чертов В.М., Цырина В.В., *Кинетика и катализ*, т. 6, стр. 1517, **1991**

Изменение состава и пористой структуры катализаторов в процессе получения диметилового эфира из CO и H₂

Мусич П.Г., Косова Н.И.

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, ул. Ленина 36

mr.mpg@mail.ru

Синтез ценных продуктов из синтез-газа одно из наиболее изучаемых направлений в химии. Получение диметилового эфира из синтез-газа в нашей стране не реализовано, но является перспективным в плане практического использования. Актуальность работы обусловлена поиском перспективных путей решения проблем выброса токсичных отработанных газов от автомобилей В атмосферу, частности В использования в качестве топлива и/или добавки к топливу диметилового эфира. Кроме того, диметиловый эфир относится к хладагентам, обладающим нулевым значением потенциала озоноразрушения (ODP) [1].

В настоящее время существуют два подхода к организации производства диметилового эфира.

- 1. Использование двух последовательно работающих реакторов с получением метанола в первом реакторе и его дегидратацией во втором.
- 2. Использование бифункционального катализатора, когда в реакторе идёт образование метанола с его одновременной дегидратацией в ДМЭ; далее необходима лишь стадия разделения этих продуктов. С учетом значительной разницы в температуре кипения ДМЭ (-28°С), метанола (56°С) и воды (100°С) эта стадия осуществляется достаточно просто ректификацией или последовательной конденсацией [2, 3].

Производство ДМЭ прямым синтезом, минуя стадию получения метанола, экономически более выгодно, т. к. характеризуется меньшими эксплуатационными даже капитальными сравнении C затратами В работе производством метанола. В данной рассматривается прямой способ получения диметилового эфира из синтез-газа.

В качестве объекта исследований был использован промышленный катализатор синтеза метанола Katalco–58 фирмы "Johnson Matthey Catalysts" (далее обозначен как R-1) и γ –Al₂O₃ (ИК СО РАН, г. Новосибирск), последний используется как катализатор дегидратации метанола.

Вышеуказанные образцы показали высокую каталитическую активность в процессе получения ДМЭ из СО и $\rm H_2$ при послойной загрузке катализатора. Условия эксперимента варьировались в различных пределах: $\rm T=200\text{-}300^{\circ}C$, $\rm P=1\text{-}5~M\Pi a$, $\rm H_2/CO=2~[4]$. В представленной работе исследовано изменение состава и пористой структуры катализаторов при разных условиях обработки до и после катализа.

Определение параметров пористой структуры и удельной поверхности образцов проводили методом БЭТ на газоадсорбционном анализаторе TriStar II (3020). Из приведенных в таблице 1 данных видно уменьшение удельной поверхности катализатора (R-1) во всех случаях. Объем пор остается практически неизменным. Средний диаметр пор заметно увеличивается от 9 и до 14 нм.

Таблица 1. Данные удельной поверхности (S_{yz}) и пористости (объем (V) средний диаметр (D_{cp}) пор) для катализатора синтеза метанола R-1.

Условия обработки	$S_{yд}$, M^2/Γ	V, cm ³ /Γ	D _{ср} , нм
Исходный	120	0,3	9
Обработанный в H ₂ при 300°C, 3 ч	70	0,3	14
Отработанный в условиях катализа при 3 МПа	71	0,3	14
Обработанный в N_2 при 280°C, 3 МПа, 10 ч	68	0,3	15

Таблица 2. Данные удельной поверхности (S_{ya}) и пористости (объем (V) средний диаметр (D_{cp}) пор) для катализатора дегидратации метанола γ -Al $_2O_3$

Условия обработки	$S_{yд}$, M^2/Γ	V, см ³ /г	D _{ср} , нм
Исходный	250	0,7	9
Обработанный в H_2 при 300° С, 3 ч	219	0,7	9

Отработанный в условиях катализа при 3 МПа	223	0,7	9
Обработанный в N ₂ при 280°C, 3 МПа, 10 ч	203	0,7	9

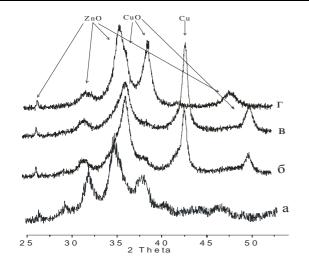


Рис. 1. Дифрактограммы катализатора R-1: исходного (а), обработанного в H_2 при 300°C в течение 3 ч (б), отработанный в катализе при T=200-300°C, P=1-5 МПа, H_2 /CO = 2 (в), после обработки в N_2 при 280°C, 3 МПа в течение 10 ч (г).

Для катализатора γ -Al $_2$ O $_3$ (Таблица 2) обработка в водороде, азоте и в условиях катализа способствует уменьшению удельной поверхности от 250 до 203-219 м 2 /г в зависимости от условий обработки. Объем пор и их средний диаметр остается практически неизменным. Фазовый состав исследуемых образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-6000 с медным анодом Cu-K $_\alpha$. Полученные данные сопоставляли с табличными значениями по картотеке ASTM, с использованием программного продукта Match (Phase Identification from Powder Diffraction Version 2.1). На рисунке 1 приведена дифрактограмма образца R-1.

Из рентгенограммы R-1 (рис. 1) видно, что образцы состоят из двух основных фаз: CuO, ZnO, дающих четкие, интенсивные линии, но в образцах, обработанных в потоке водорода (б) и в условиях катализа (в) присутствует фаза восстановленной меди, что говорит о том, что в качестве активной фазы вероятно выступают не оксиды металлов, а их восстановленные формы. Из литературных источников известно, что именно металлическая (восстановленная)

медь выступает активным компонентом в процессе образования метанола из синтез-газа [5, 6].

На основании проведенных исследований показано, что образцы имеют мезопористую структуру, которая претерпевает изменения в ходе катализа. Состав и структура катализатора R-1 изменяется в ходе катализа: уменьшается удельная поверхность, увеличивается средний диаметр пор, восстанавливается оксид меди и появляется фаза металлической меди. Пористая структура γ -Al₂O₃ в процессе катализа сохраняется.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору Куриной Л.Н. и к.х.н., доценту Шиляевой Л.П. за ценные обсуждения, замечания и помощь при обработке полученных данных.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ТГУ при поддержке договора № 2147 (Алтай) «Разработка технологии и организация опытно-промышленного производства кристаллического глиоксаля для создания перспективных высокоэнергетических композиционных материалов стратегического направления».

Цитируемая литература

- [4] Морозов Л.Н., Ляхин Д.В., Костров В.В., Буров А.В., Получение диметилового эфира на медьсодержащих катализаторах, *Известия вузов. Химия и хим. Технология*, т. 45, № 6, стр. 111-113, **2002**
- [5] Брагинский О.Б., Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России, *Российский химический журнал*, т. LII, № 6, стр. 137-146, **2008**
- [6] Крылов О.В. Гетерогенный катализ, М.: ИКЦ "Академкнига", 679 с., 2004
- [7] Косова Н.И., Л.Н. Курина Л.Н., Каталитический одностадийный процесс получения диметилового эфира из синтез-газа, *Химия в интересах устойчивого развития*, №2, стр. 211-215, **2011**
- [8] Jia M., Li W., Xu H., Hou S., Yu C., Ge Q., The effect of additives on Cu/HZSM-5 catalyst for DME synthesis, *Catalysis Letter*, vol. 84, no. 1-2, pp. 31-35, **2002**
- [9] Jin D., Zhu B., Hou Z., Dymethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare earth metals modified zeolite Y and dual Cu-Mn-Zn catalysts, *Fuel*, vol. 86, pp. 2707-2713, 2007

Зависимость стабильности модельных кластеров золота и серебра от формы их поверхности

Мясниченко В.С., Старостенков М.Д.

АлтГТУ им. И.И.Ползунова, Барнаул, 656038, Ленина пр-т, 46

genphys @mail.ru

Исследование особенностей строения и свойств металлических нанокластеров представляет большой интерес для фундаментальной науки о веществе. Кластеры переходных металлов подгруппы меди важны также при решении промышленных задач, в таких областях как микроэлектроника и катализ.

Результаты многочисленных экспериментов свидетельствуют том, наноразмерные металлические частицы одного размера могут иметь При структуру [1-5]. этом, согласиться с авторами статьи [6] в том, что с точки зрения динамики устойчивость кластеров определенной структуры на сегодняшний день практически исследована ни экспериментальных, теоретических работах.

Настоящая работа является результатом проведенного моделирования процесса плавления ГЦК кластеров золота и серебра с плавным нагреванием от 1 К. Модельные кластеры представляли восемь рядов базовых многогранников [7]. В каждом ряду рассмотрено по три кластера увеличивающегося размера N: усеченный ромботетраэдр УРТ (N = 16, 68, 176), усеченный октаэдр УО (19, 79, 201), ромботетраэдр РТ (28, 92, 216), УО (38, 116, 260), усеченный тетраэдр УТ (40, 128, 288), усеченный кубооктаэдр УКО (43, 135, 297), УО (44, 140, 314), кубооктаэдр КО (55, 147, 309).

Кластер следующего размера в каждом из перечисленных рядов получается путем добавления к кластеру текущего размера плотноупакованной оболочки из атомов. Большинство граней перечисленных базовых тетраэдрических и кубических многогранников имеют индексы нормалей (1,1,1), реже встречаются (1,0,0), детальное описание индексов плоскостей и узлов многогранников приводится в работе [7]. Для кластеров, не имеющих единого центрального атома, сумма приведенных координат атомов x + y + z является целым четным числом.

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный tight-binding потенциал [8] с фиксированным радиусом обрезания — по пятой координационной сфере включительно. В данном методе общая энергия системы рассчитывается

как сумма зонной энергии (вклад, отвечающий притяжению атомов) и энергии отталкивания атомов. Скорость изменения температуры U равнялась 1 πc^{-1} .

Температура в процессе моделирования определялась средней кинетической энергией атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [9] с шагом по времени h = 2.5 фс. Моделирование проводилось в микроканоническом ансамбле.

Точки структурной перестройки кластеров фиксировались по скачку доли атомов с пятичастичной локальной симметрией как функций температуры. Симметрия в ближайшем окружении атома определялась с помощью метода анализа общих соседей (Соттоп neighbour analysis) [10]. Кроме этого, дополнительно в течение всего времени эксперимента, параллельно с визуализацией трехмерной структуры кластера, рассчитывалась функция радиального распределения g(r).

Полученные результаты свидетельствуют о влиянии формы поверхности металлического кластера на его термодинамическую стабильность. При этом зависимости от формы поверхности для кластеров Au (рис. 1) и кластеров Ag (рис. 2) различны.

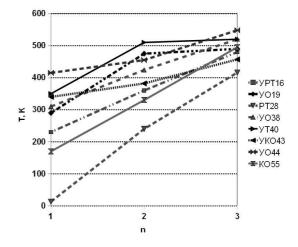


Рис. 1. График зависимости температуры структурно-фазового перехода в кластерах Au от формы кластера и его размера (п, номера в ряду).

Среди рассмотренных конфигураций кластеры серебра РТ, УКО и КО формы имели наименьшую температуру T_{π} структурно-фазового перехода с разрушением ГЦК фазы. Для кластеров золота РТ формы структурно-фазовый переход также возможен уже при близких к нулю температурах, но при увеличении размера кластера T_{π} существенно возрастает.

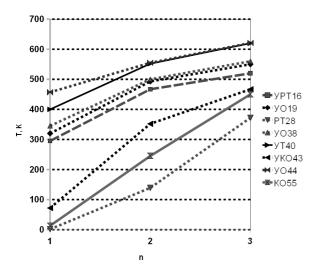
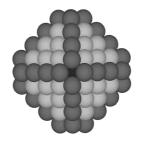


Рис. 2. График зависимости температуры структурно-фазового перехода в кластерах Аg от формы кластера и его размера.

На рисунке 3 приведены примеры стабильных малых кластеров меди и золота. Для наиболее Ag_{140} стабильная форма представляется усеченным октаэдром. В случае кластера Аи₁₂₈ усеченный тетраэдр соответствует стабильной конфигурации. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения из [11], УО и УТ формы поверхности являются типичными для синтезируемых нанокристаллов Au, Pt и Ag.



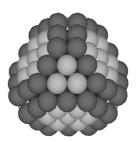


Рис. 3. Форма стабильных кластеров серебра (а) и золота (b). Темным цветом показаны атомы ребер, светлым — атомы плотноупакованных граней {111}.

Цитируемая литература

- [1] Lim H.S., Ong C.K., Ercolessi F., Surface Science, vol. 269-270, pp. 1109-1115, 1992
- [2] Doye J.P.K., Calvo F., *Cond.Mat.*, vol. 28, pp. 011466, **2000**
- [3] Hendy S.C., Doye J.P.K., *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 235402, **2002**
- [4] Горностырев Ю.Н., Карькин И.Н., Кацнельсон М.И., Трефилов А.В., *ФММ*, т. 96, № 2, стр. 19-29, **2003**
- [5] Карькин И.Н., Горностырев Ю.Н., *Изв. РАН. Сер.* Физическая, т. 68, № 5, стр. 668-670, **2004**
- [6] Борисова С.Д., Русина Г.Г., Чулков Е.В., *ФТТ*, т. 52, № 4, стр. 782-787, **2010**
- [7] Лощина И.В., Старостенков М.Д., *Фундаментальные* проблемы современного материаловедения, т. 3, № 4, стр. 94-100, **2006**
- [8] Cleri F., Rosato V., J. Phys. Rev. B., vol. 48, no. 22, pp. 22-33, 1993
- [9] Pang T., An Introduction to Computation Physics, University Press, Cambridge, 2006
- [10] Honeycut J.D., Andersen H.C., J. Phys. Chem., vol. 91, pp. 4950, 1987
- [11] Wang Z.L. Structural Analysis of Self-Assembling Nanocrystal Superlattices, Adv. Mater., vol. 10, № 1, pp. 13-30, 1998

Родиевые катализаторы гидролиза боргидрида натрия: влияние свойств носителя на активность

<u>Нецкина¹ О.В.</u>, Комова¹ О.В., Симагина¹ В.И., Грибов¹ Е.Н., Фурсенко² Р.В.

 1 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5 2 Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1

netskina@catalysis.ru

Большой интерес к процессу каталитического гидролиза боргидрида натрия как способу получения высокочистого водорода стали проявлять в связи с разработкой

компактных источников энергии на основе термоэлектропреобразователей и топливных элементов [1]. В отличие от других гидридов, боргидрид натрия

спокойно взаимодействует с водой, при этом дополнительным источником водорода является вода за счет восстановления ее протонов:

$NaBH_4 + 4H_2O \rightarrow NaB(OH)_4 + 4H_2\uparrow$

В присутствии катализаторов гидролиз боргидрида натрия осуществляется при комнатной температуре без дополнительного подвода энергии. Среди металлов VIII группы самая низкая наблюдаемая энергия активации характерна для массивного родия [2], что, прежде всего, обусловлено электрохимическим механизмом взаимодействия боргидрид-аниона воды каталитически активной поверхности. В наших работах [3-4] также установлено, что нанесенные родийсодержащие катализаторы имеют более высокую активность в процессе гидролиза боргидрида натрия, чем системы, содержащие платину, рутений, палладий, кобальт, никель. того, обнаружено, что природа существенно влияет на каталитические свойства родиевых осуществляли систем. восстановление которых непосредственно в реакционной среде.

Целью данной работы является исследование влияния физико-химических свойств носителей на активность родиевых катализаторов в процессе гидролиза боргидрида натрия.

Было показано, что удельная скорость генерации водорода в присутствии родиевых композиций убывает в следующем ряду: $Rh/TiO_2 > Rh/Сибунит > Rh/\gamma-Al_2O_3$. Полученную зависимость нельзя объяснить только размером частиц активного компонента, формирующихся на поверхности различных носителей под действием NaBH₄. Согласно данным РФЭС и ЭСДО, это в большей степени связано с разным состоянием активного компонента на поверхности этих носителей до и после восстановления, несмотря на одинаковые условия пропитки и сушки при 110-130°C. Так, более сильное химическое взаимодействие предшественника активного компонента с γ-Al₂O₃, чем с TiO₂, приводит к снижению доли восстановленного родия в среде боргидрида натрия, что делает его менее активным. Высокая скорость генерации водорода в присутствии Rh/TiO₂ катализатора, почти половина родия остается в ионной форме (Rh³⁺) и большая часть металлических частиц родия декорирована оксидной структурой носителя. Несмотря на активность данной каталитической системы не только не падает, а увеличивается в 2,5 раза по сравнению с предварительно высушенным катализатором, 110-130°С. Вероятно, наблюдаемый рост активности обусловлен электронодефицитностью декорированных родиевых частиц, о чем свидетельствует данные РФЭС и XANES. Таким образом, присутствие на поверхности катализатора частиц родия с пониженной электронной плотностью является основной причиной ускорения процесса разложения отрицательно заряженных ионов ВН4 и восстановления протонов воды в ходе гидролиза NaBH₄. При этом декорирующий слой диоксида титана с измененными электропроводными свойствами может по-видимому, обусловлена его электропроводящими свойствами, которые играют важную роль в процессах, протекающих по электрохимическому механизму.

Было исследовано влияние физико-химических свойств диоксида титана на скорость гидролиза боргидрида натрия. В результате продемонстрировано, что активность родиевых катализаторов практически не зависит от кристаллографической модификации TiO_2 , а определяется величиной удельной поверхности и присутствием примесей серы.

Была сопоставлена эффективность восстановления Rh/TiO₂ катализатора в реакционной среде боргидрида натрия с газофазным восстановлением в водороде. Согласно полученным данным, восстановление в водороде родиевого катализатора приводит к росту его активности по сравнению с системой, восстановленной в среде боргидрида натрия, но это в большей степени связано не с природой восстанавливающего агента, а температурным режимом восстановления. Так, каталитические композиции, прокаленные при 300°C и восстановленные в среде NaBH₄, проявляют реакционной большую активность, чем катализаторы, восстановленные водороде при данной температуре. Этот результат имеет большое практическое значение, т.к. позволил оптимизировать способ синтеза высокоактивных родиевых катализаторов для компактных источников энергии на основе топливных элементов термоэлектропреобразователей.

С помощью метода РФЭС и ЭСДО установлено, что при повышении температуры термообработки невосстановленных Rh/TiO₂ катализаторов увеличивается доля кислорода в первой координационной сфере родия. закрепление Более равномерное прочное И предшественника активного компонента на поверхности диоксида титана при прокаливании, безусловно, увеличивает дисперсность родия. Однако, при восстановлении реакционной среде Rh/TiO₂ В катализатора, предварительно прокаленного при 300°C,

непосредственно участвовать в данном каталитическом процессе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Кочубею Д.И., Одеговой Г.В., Просвирину И.П. и Ищенко А.В. за изучение родиевых катализаторов методами EXAFS-XANES, ЭСДО, ИК-спектроскопии, РФЭС и ПЭМ.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 09-08-00546) и Лаврентьевского конкурса молодежных проектов СО РАН (№ 8).

Цитируемая литература

[1] Demirci U. B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P., Sodium Borohydride Hydrolysis as Hydrogen Generator: Issues,

- State of the Art and Applicability Upstream from a Fuel Cell, *Fuel Cells*, vol. 10, no. 3, pp. 335-350, **2010**
- [2] Вальсюнене Я.И., Норгайлайте А.Ю., Электрохимическое исследование каталитического разложения ВН₄ на Rh, Труды Академии наук Литовской ССР. Серия Б, т. 6, № 91, стр. 11-15, 1975
- [3] Симагина В.И., Стороженко П.А., Нецкина О.В., Комова О.В., Одегова Г.В., Самойленко Т.Ю., Генцлер А.Г., Влияние природы активного компонента и носителя на
- активность катализаторов гидролиза боргидрида натрия, Кинетика и катализ, т. 48, № 1, стр. 177-184, **2007**
- [4] Simagina V.I., Storozhenko P.A., Netskina O.V., Komova O.V., Odegova G.V., Larichev Yu.V., Ishchenko A.V., Ozerova A.M., Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds, *Catalysis Today*, vol. 138, no. 3-4, 253-259, 2008

Исследование кобальтборидных катализаторов, формирующихся *in situ* в среде гидролиза NaBH₄ и NH₃BH₃

Озерова 1 А.М., Симагина 1 В.И., Комова 1 О.В., Нецкина 1 О.В., Одегова 1 Г.В., Булавченко 1 О.А., Келлерман 2 Д.Г.

 1 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева 5 2 Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, ул. Первомайская 91

ozerova @catalysis.ru

На протяжении последних 50 лет интенсивно исследуются бориды металлов из-за их уникальных электронных, магнитных и каталитических свойств. Особое внимание уделяется боридам кобальта как дешевым, но эффективным катализаторам селективного гидрирования, гидрообессеривания, восстановления, а также гидролиза боргидрида натрия (NaBH₄) и амминборана (NH₃BH₃) с целью получения водорода для обеспечения работы портативных энергоустановок [1].

Традиционно аморфные бориды кобальта получают восстановлением солей кобальта в растворе $NaBH_4$ [2]. Исследования показывают [3], что бориды кобальта, формирующиеся *in situ* из водорастворимых солей кобальта в среде гидролиза $NaBH_4$, проявляют каталитическую активность. При этом в системе на первой стадии происходит восстановление соединений кобальта (3) с образованием фазы борида кобальта, которая далее катализирует реакцию гидролиза гидрида (3):

$$\text{Co}^{2+} + 4\text{BH}_4^- + 9\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}_2\text{B} + 3\text{B}(\text{OH})_3 + 12.5\text{H}_2\uparrow,$$
 (1)

 $NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{Co_2B} NaBO_2 + 4H_2\uparrow$. (2) Известно, что условия проведения данного процесса сильно влияют на состав и свойства образующихся аморфных боридов кобальта [2], что значительно усложняет их изучение. Так, например, мольное соотношение Co/B, представленное в литературе для различных боридов кобальта, варьируется от 1,5 до 18. На данный момент не установлена взаимосвязь между каталитической активностью боридов кобальта и их физико-химическими свойствами.

Борид кобальта также заявлен как активный катализатор гидролиза NH_3BH_3 [4]:

 $NH_3BH_3 + 2H_2O \xrightarrow{cat} NH_4BO_2 + 3H_2\uparrow$. (3) Хотя NH_3BH_3 , также как $NaBH_4$, обладает восстановительными свойствами, данные о возможности формирования кобальтборидной фазы в его среде малочисленны и весьма противоречивы.

Данная работа посвящена изучению физико-химических и каталитических свойств кобальтборидных катализаторов, формирующихся $in\ situ$ в среде гидролиза $NaBH_4$ и NH_3BH_3 . Предложен подход по изучению физико-химических свойств боридов кобальта методами высокотемпературной рентгеновской дифракции, термического анализа, ПЭМ BP, ИК-спектроскопии и измерения магнитной восприимчивости.

В работе было показано, что природа гидрида реакционную способность опрелеляет химические свойства образующихся in situ частиц боридов кобальта. Так, при взаимодействии водорастворимой соли кобальта (CoCl₂) с раствором NH₃BH₃ происходит образование аморфной фазы борида кобальта с мольным соотношением Со:В = 3:1. Низкая восстановительная способность NH₃BH₃ приводит к формированию крупных частиц борида с размерами в диапазоне 150-500 нм (рис. 1), содержащих следовое количество кислородных соединений на своей поверхности. Использование более сильного восстановительного агента NaBH₄, обеспечивает мгновенное образование кобальтборидных частиц (Со:В = 2:1) с более высокой дисперсностью (20-60 нм, рис. 1), но и большей степенью окисленности. По данным ПЭМ ВР, каждая частица в этом случае характеризуется частично упорядоченной структурой на участке с размером ~1 нм. При этом данный

высокодисперсный борид кобальта демонстрирует более высокую каталитическую активность по сравнению с боридом кобальта, полученным в среде NH_3BH_3 .

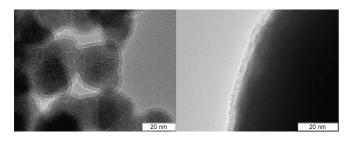
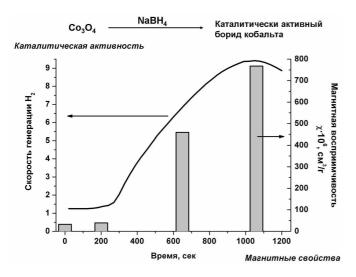


Рис. 1. Снимок ПЭМ высокого разрешения образцов боридов кобальта, полученный из $CoCl_2$ в среде $NaBH_4$ (слева) и NH_3BH_3 (справа).

Из рис. 1 видно, что исследуемые частицы боридов кобальта окружены оболочкой с толщиной 2-3 нм. Согласно ПЭМ ВР и ИК-спектроскопии, эта оболочка может состоять из кислородсодержащих соединений кобальта (оксидов кобальта, бората кобальта). В связи с ЭТИМ было проведено отдельное исследование каталитических свойств данных соединений с целью установления их влияния на общую каталитическую активность. Показано, что они проявляют высокую активность в гидролизе боргидрида натрия, также связанную с процессом их восстановления в среде NaBH₄ образованием высокодисперсной c активной ферромагнитной борида кобальта. Получена фазы свойствами корреляция между ферромагнитными катализатора на основе Со₃О₄ и его активностью в гидролизе NaBH₄ [5] (рис. 2).



, vol. 394, no. 1-2, pp. 86-92, **2011**

Рис. 2. Зависимость магнитной восприимчивости (H=3,3 кЭ) и скорости генерации H_2 от времени гидролиза $NaBH_4$. Катализатор – Co_3O_4 , $t_{\text{гидролиза}}$ – $20^{\circ}C$.

Установлено, что борид кобальта, формирующийся из Со₃О₄ в среде NaBH₄, характеризуется наиболее высокими показателями активности и стабильности. При этом изучение природы кобальтборидной активной фазы методом высокотемпературной дифракции оказалось малоинформативным из-за окисления боридных частиц присутствующими в образце кислородсодержащими соединениями до фазы металлического кобальта, которая регистрируется на рентгенограммах, начиная с 500°C. Метод измерения магнитной восприимчивости является более перспективным при исследовании аморфных ферромагнитных боридов кобальта. При изучении высокотемпературных магнитной политермов восприимчивости была зафиксирована фаза борида кобальта состава Со₂В [5].

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 09-08-00505а и №09-08-00546а).

ШИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Simagina V.I., Storozhenko P.A. Netskina O.V., Komova O.V., Odegova G.V., Larichev Y.V., Ishchenko A.V., Ozerova A.M., Development of catalysts for hydrogen generation from hydride compounds, *Catalysis Today*, vol. 138, no. 3-4, pp. 253-259, 2008
- [2] Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C., Borohydride Reductions of Metal Ions. A New Understanding of the Chemistry Leading to Nanoscale Particles of Metals, Borides, and Metal Borates, *Langmuir*, vol. 8, no. 3, pp. 771-773, 1992
- [3] Komova O.V., Simagina V.I., Netskina O.V., Kellerman D.G., Ishchenko A.V., Rudina N.A., LiCoO₂-based catalysts for generation of hydrogen gas from sodium borohydride solutions, *Catalysis Today*, vol. 138, no. 3-4, pp. 260-265, 2008
- [4] Hannauer J., Demirci U.B., Geantet C., Herrmann J.M., Miele P., Enhanced hydrogen release by catalyzed hydrolysis of sodium borohydride–ammonia borane mixtures: a solution-state 11B NMR study, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, no. 9, pp. 3809-3818, 2011
- [5] Simagina V.I., Komova O.V., Ozerova A.M., Netskina O.V., Odegova G.V., Kellerman D.G., Bulavchenko O.A., Ishchenko A.V., Cobalt oxide catalyst for hydrolysis of sodium borohydride and ammonia borane, Applied Catalysis A: General

Низкотемпературные высокоэнергетические материалы для синтеза каталитически активных соединений в волне горения

Попок В.Н.

ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», Бийск, 659322, ул. Социалистическая, 1

vnpopok@mail.ru

Проводимые в различных странах исследования по получению каталитически активных форм металлов и реализованные технологии основываются преимущественно на высокотемпературном плазменно-химические методы, получение соединений в пиротехнических реакциях, детонационный синтез и синтез в волне горения с реализацией газофазного окисления, методы прокаливания солей металлов (нитратов, карбонатов, оксалатов), многостадийные осадительные методы, включающие лополнительные операции прокаливания гидроксидов достаточно жестких температурно-временных условиях получения требуемой формы оксида и др.

Для ряда оксидов металлов (Zn, Zr, Ti) показано, что получение их в высокотемпературных условиях приводит к существенному снижению каталитической активности, и в ряде случаев ставит под вопрос целесообразность использования тех или иных методов их получения. С учетом расширяющегося спроса на каталитически активные соединения и повышения требований к ним задача разработки новых методов и технологий получения таких соединений, несомненно, является актуальной и практически значимой.

Целью настоящей работы является компоновка низкотемпературных высокоэнергетических материалов нитрат аммония/горючее, обеспечивающая беспламенное низкотемпературное горение с доминированием реакций в конденсированной фазе, с реализацией необходимого уровня температуры реакционного слоя (400-700°С) для получения дезагрегированных порошков каталитически активных соединений (на примере оксидов Zn, Zr, Ti) и их диспергирования в газовую фазу в результате разложения солей и гидроксидов металлов, вводимых в базовую смесь в качестве добавки.

Предварительные результаты исследования получения оксидов подтвердили практическую возможность создания композиций на основе нитрата аммония, низкоэнтальпийных горючих компонентов N-O-Hэлементного состава, солей и гидроксидов металлов с реализацией беспламенного горения (температура

конденсированной фазы не превышает 400-700°С) и синтеза ZnO, ZrO2, TiO2 оксидов с диспергированием их в газовую фазу. При этом дополнительно показана возможность получения быстрогорящих базовых газогенерирующих композиций на основе нитрата аммония. Перспективность направления определяется эффективностью метода, возможностью одностадийного получения широкой гаммы каталитически активных форм оксидов металлов с реализацией при необходимости способов их напыления или распыла на базе экологически чистого, дешевого и доступного окислителя - нитрата аммония.

Результаты проведенных исследований показали, что характерный размер диспергированных в газовую фазу агломератов частиц получаемых оксидов не превышает 1 мкм. Агломераты состоят из частиц размером порядка 60-150 нм. При горении высокоэнергетических материалов в газоотводящей трубке на ее поверхности на расстоянии от поверхности горящего образца более 150-200 мм осаждаются мелкодисперсные агломераты с характерным размером 100-500 нм, состоящие из частиц размером 20-50 нм. Термическое разложение исследуемых смесей изучали термоаналитическими методами (ДСК, ДТА, ТГА). Показано, что введение небольших количеств полученных порошков снижает температуру начала интенсивного разложения веществ на 20-150°C. Проведенные РФА исследования показали, что получаемые порошки представляют собой кристаллические ZnO и ZrO_2 , TiO_2 (анатаз). Для завершения дезагрегации получаемых порошков достаточно кратковременной сушки с целью удаления остаточной влаги.

На разработанные низкотемпературные высокоэнергетичсекие материалы получен патент РФ № 2393140.

Биметаллические Au-Cu катализаторы, полученные с использованием двойных комплексных солей

<u>Потемкин 1,2 Д.И.</u>, Снытников 1,2,4 П.В., Семитут 1,3 Е.Ю., Плюснин 1,3 П.Е., Шубин 10.В., Веньяминов С.А., Собянин 1,2 В.А.

¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090 ²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090 ³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3, 630090 ⁴ООО «УНИКАТ», Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

potema@catalysis.ru

Соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла – так называемые, двойные комплексные соли (ДКС) переходных металлов, являются одними из перспективных и удобных предшественников полиметаллических систем. Это обстоятельство обусловлено следующими причинами:

- металлы-комплексообразователи в двойной комплексной соли «перемешаны» на молекулярном уровне, что позволяет получать при их разложении твердые растворы и интерметаллиды;
- стехиометрия комплекса-предшественника задает состав образующейся полиметаллической фазы, при этом существует возможность как строгого задания состава продуктов термолиза ДКС (в кратных стехиометрических соотношениях), так и возможность варьирования этого состава при использовании твердых растворов солей;
- синтез двойных комплексных солей можно проводить непосредственно на поверхности носителя, и при их разложении (в зависимости от используемой атмосферы окислительной, восстановительной или инертной) получать нанесенные полиметаллические системы заданного состава и морфологии.

Одним из путей улучшения активности и стабильности золотых катализаторов является использование нанесенных наночастиц сплавов золота и меди [1]. В данной работе исследованы структура биметаллических Au-Cu катализаторов и их активность в реакции избирательного окисления СО в присутствии H₂.

Экспериментальная часть

Нанесенные биметаллические Au-Cu катализаторы синтезировали последовательной пропиткой носителей (SiO₂, $S_{BET} = 206 \text{ m}^2/\Gamma$; CeO_2 , CeO_3 , CeO_4 , Ce

сушили 6 ч при 80° С. Восстановление проводили в токе 5 % H_2 в Ar при 400° С в течение 2 ч. Монометаллические катализаторы синтезировали аналогичным образом. Катализаторы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ ВР, РФЭС).

Каталитические эксперименты проводились в проточном трубчатом кварцевом реакторе. В реактор помещали 50 мг катализатора (фракция 0.1-0.2 мм), разбавленного 150 мг кварца для предотвращения локальных перегревов.

Результаты и обсуждение

Au-Cu Стехиометрия нанесенных наночастии определялась составом слаборастворимой комплексной соли $[Au(En)_2]_2[Cu(Ox)_2]_3$, образовавшейся после второй пропитки. Образование частиц соли $[Au(En)_2]_2[Cu(Ox)_2]_3$ было подтверждено рентгенофазовым анализом невосстановленных образцов. Восстановление катализаторов приводило к образованию биметаллических Au-Cu наночастиц на поверхности носителя.

Фазовый состав катализаторов и размер биметаллических частиц сильно зависел от используемого носителя. Так для 5 мас.% Au_2Cu_3/SiO_2 катализатора зафиксированы фазы $Au_{0.75}Cu_{0.25}$ и $Au_{0.4}Cu_{0.6}$ со средним размером частиц 8 и 6 нм, соответственно. Для 5 мас.% Au_2Cu_3/CeO_2 катализатора же зафиксировано присутствие фазы твердого растовра $Au_{0.35}Cu_{0.65}$ с размером частиц не более 16 нм, а также присутствие высокодисперсных биметаллических частиц размером менее 4 нм (рис. 1).

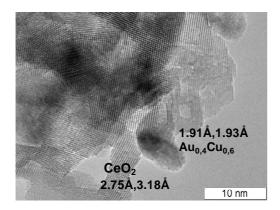


Рис. 1.Микрофотография 5 мас.% Au_2Cu_3/CeO_2 катализатора, полученная методом ПЭМ ВР.

Активность биметаллических Au-Cu катализаторов в реакции избирательного окисления CO также сильно зависит от носителя (рис. 2). 5 мас.% Au_2Cu_3/SiO_2 катализатор мало активен. На 5 мас.% Au_2Cu_3/Al_2O_3 катализаторе удалось достичь лишь 44 % конверсии CO, на данном катализаторе преимущественно протекает реакция окисления водорода. Наиболее активным и селективным в реакции избирательного окисления CO оказался Au_2Cu_3/CeO_2 катализатор.

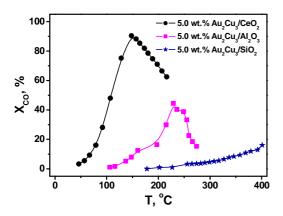


Рис. 2. Температурные зависимости конверсии CO на биметаллических Au-Cu катализаторах с различными носителями. Состав смеси (об.%): 1 CO, 1.6 $\rm O_2$, 90 $\rm H_2$ и He – баланс. Скорость потока: 260 000 см 3 ч $^{-1}$ г $^{-1}$.

Также была исследована активность монометаллических Au/CeO2, Cu/CeO2 катализаторов и их механической смеси (рис. 3). В области низких $(70-130^{\circ}C)$ температурные температур зависимости конверсии монометаллическом биметаллическом медно-золотом катализаторах механической смеси монометаллических катализаторов были близки. При более высоких температурах наиболее селективными катализаторами оказались биметаллический медно-золотой монометаллический медный

катализаторы. Последний, однако, показал низкую активность в низкотемпературной области.

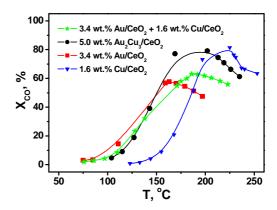


Рис. 3. Температурные зависимости конверсии CO на 5 мас.% Au_2Cu_3/CeO_2 , 3.4 мас.% Au/CeO_2 , 1.6 мас.% Cu/CeO_2 катализаторах и механической смеси монометаллических образцов. Состав смеси (об.%): 1 CO, 0.6 O_2 , 10 H_2O , 20 CO_2 , 60 H_2 и He- баланс. Скорость потока: 260 000 см 3 ч $^{-1}$ г $^{-1}$.

Выводы

Использование в качестве соединения предшественника двойной комплексной соли $[Au(En)_2]_2[Cu(Ox)_2]_3$ позволяет получать биметаллические частицы состава Au_2Cu_3 , находящиеся в высокодисперсном состоянии на поверхности носителя.

Как в модельной, так и в реальной водородсодержащей смеси, содержащей углекислый газ и пары воды, наибольшей активностью и селективностью обладает биметаллический 5 мас.% Au_2Cu_3/CeO_2 катализатор.

Наблюдаемая синергия при образовании биметаллических наночастиц может объясняться изменением теплоты адсорбции СО на их поверхности, по сравнению с чистым золотом, за счет изменения уровня Ферми.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 14.740.11.0273, выполняемого в рамках ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" и гранта МК-5602.2010.3 (грант Президента Российской Федерации).

Цитируемая литература

 Liu X., Wang A., Su D.-S., Mou C.-Y., Au-Cu alloy nanoparticles supported on silica gel as catalyst for oxidation: Effects of Au/Cu ratios, *Catalysis Today*, vol. 160, pp. 103-108, **2011**

Физико-химические свойства наночастиц металлов, полученных в обратномицеллярных системах

Сергеев¹ М.О., Антонов¹ А.Ю., Ревина^{1,2} А.А., Боева¹ О.А.

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9 ²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, 31

Mihail-Ol-Sergeev@yandex.ru

В каталитических процессах, связанных с активацией молекулярного водорода, наиболее активными являются катализаторы на основе металлов платиновой группы. Изучаемая каталитическая реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода рассматривается как тестовая для характеристики активности каталитических систем в отношении многочисленных реакций, идущих с участием водорода. Сегодня наиболее перспективными катализаторами являются нанокомпозитные системы.

В работе изучены процессы синтеза, эволюции наночастиц металлов Pt, Pd, Ag, их адсорбционные свойства и каталитическая активность.

Наночастицы металлов получены радиационнохимическим и химическим восстановлением ионов соли в обратномицеллярных растворах, представляющих собой трёхкомпонентную систему: водный раствор соли/AOT¹/изооктан. Наночастицы имеют разные размеры в зависимости от коэффициента солюбилизации (мольное отношение воды к AOT).

Исследованы оптические свойства наночастиц определены пики плазмонного поглощения (рис. 1).

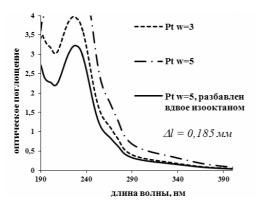


Рис. 1. Спектр оптического поглощения наночастиц Pt

Найдены зависимости размеров синтезированных наночастиц от коэффициента солюбилизации (ACM).

Для каталитических исследований приготовлены композитные системы: Pt^{RadCh}/γ - Al_2O_3 , Pd^{RadCh}/γ - Al_2O_3 , Ag^{RadCh}/γ - Al_2O_3 , A

Адсорбционными методами, ПЭМ и РЭМ изучена структура носителей и их удельная площадь поверхности. Показано, что на поверхности носителей частицы распределены равномерно, а их размеры укрупняются в результате агрегации (рис. 2).

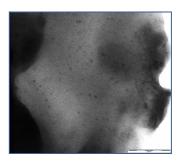


Рис. 2. ПЭМ-изображение наночастиц Pt/Al₂O₃.

Методами ПЭМ, РЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии оценены размеры наночастиц и количественное содержание металла на носителе.

Дериватографическим методом показаны процессы, протекающие при прогреве каталитических систем.

Изучена низкотемпературная хемосорбция водорода на поверхности наночастиц металлов.

Показано, что композитные системы на основе наночастиц металлов обладают высокой каталитической активностью. Наночастицы серебра проявили активность сравнимую с наночастицами Pt и Pd. В зависимости от размеров частиц изменяется их каталитическая активность.

Благодарности

Авторы выражают благодарность руководителю работы профессору Т.Д. Малиновской и операторам приборов за проведение измерений в Томском государственном университете.

 $^{^{1}}$ AOT – бис-(2-диоктил)сульфосукцинат натрия (nрим. peцензента).

Исследование окисления поликристаллического палладия в атмосфере кислорода методами РЭМ и ЭДС

Супрун Е.А., Саланов А.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

suprun@catalysis.ru

платиновой группы благодаря уникальным свойствам широко используются в качестве промышленности катализаторов В химической нейтрализаторах выхлопных газов автомобильного транспорта [1]. Например, палладий применяется в промышленных процессах каталитического сжигания поскольку он обладает самой высокой активностью в реакции окисления СН₄ кислородом [2]. Такая активность палладиевого катализатора обусловлена высокой каталитической активностью как металлического палладия, так и оксида PdO. В ходе протекания этого каталитического процесса постоянно происходят взаимные превращения между металлической и оксидной фазами палладиевого катализатора. Это обуславливает необходимость проведения исследований процессов окисления и коррозии металлического Pd в атмосфере кислорода.

Методика эксперимента

Для исследования окисления коррозии поликристаллического палладия (Pd(poly)) использовали поликристаллическую фольгу толщиной Образцы палладия обрабатывали в кварцевом реакторе в атмосфере кислорода (Ро2 ~1 атм) при скорости потока ~1,5 л/ч в интервале температур 500-1400 К. Время обработки образца составляло три часа. Исследования микроструктуры поверхности проводили использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM-6460 LV (Jeol), концентрацию кислорода в энергодисперсионным палладии определяли спектрометром (ЭДС) **INCA** Energy-350 (Oxford Instruments).

Результаты

Взаимодействие кислорода с Pd(poly) при низких давлениях O_2 ($\leq 10~\Pi a$) было исследовано нами в работах

[3,4]. Было показано, что кислород диссоциативно хемосорбируется на поверхности палладия с высокой скоростью с образованием насыщенного адсорбционного слоя с θ ~ 0,5. После насыщения адсорбированного слоя атомы кислорода внедряются в приповерхностные слои палладия. При $Po_2 = 1$ атм были проведены исследования химического состава и микроструктуры поверхности образца Pd(poly), который нагревали в атмосфере O₂ при температурах от 500 до 1400 К. На рис. 1 приведена количества полученная зависимость поглощенного палладием кислорода от температуры обработки образца в атмосфере О2, кривая 1. На рис. 1 также приведена рассчитанная зависимость равновесного кислорода над PdO от температуры, кривая 2. Из рис. 1 видно, что по мере увеличения температуры от 500 до 700 К наблюдается постепенный рост концентрации кислорода в палладии до ~ 30 ат.% (кривая 1). При этих температурах на ряду с диссоциативной хемосорбцией О2 атомы кислорода внедряются в решетку Pd, образуя твердые растворы внедрения. При температуре 700 К после насыщения приповерхностных слоев атомами

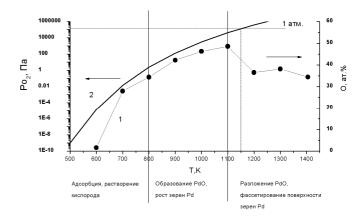


Рис. 1. Кривая 1 — зависимость количества растворенного кислорода в Pd от температуры обработки образцов в атмосфере кислорода. Кривая 2 — рассчитанная зависимость равновесного давления кислорода над PdO от температуры.

кислорода (Со = 25-30 ат.%) на поверхности наблюдается образование частиц оксида палладия. микрофотографиях поверхности Pd(poly), полученных после обработки в О2 при 700 К, видно, что поверхность образца покрыта частицами с размером 50-100 нм. Повидимому, в данных условиях вследствие существенного увеличения концентрации адсорбированных атомов Pd на поверхности образца И атомов кислорода приповерхностных слоях возможно образование частиц Pd в которых быстро растворяются атомы кислорода поступающие из приповерхностной области и из газовой фазы. Образующиеся частицы палладия с растворенными атомами кислорода могут иметь состав и структуру близкую к PdO. По мере дальнейшего увеличения температуры наблюдается постепенный рост концентрации этих частиц.

При 800-1100 К по мере увеличения температуры наблюдается рост концентрации поглощенного кислорода в палладии вплоть до 45-48 ат.%, рис. 1, кривая 1. При этих температурах в ходе взаимодействия кислорода с палладием частицы PdO продолжают расти и постепенно трансформируются в кристаллы PdO. На рис. 2 приведена микрофотография участка поверхности, полученная после обработки образца при 1000 К. Видно, что с увеличением температуры до 1000 К частицы увеличиваются в размере и приобретают частичную огранку, указывающую на формирование кристаллов PdO. Данные полученные методом рентгеновской дифракции подтверждают, что кристаллы размером 100-200 нм, наблюдаемые на микрофотографиях (рис. 2), имеют структуру PdO. Таким при данных температурах вследствие постепенного увеличения концентрации кислорода в палладии и увеличения подвижности атомов палладия на поверхности происходит постепенный рост и превращение частиц PdO в кристаллы PdO.

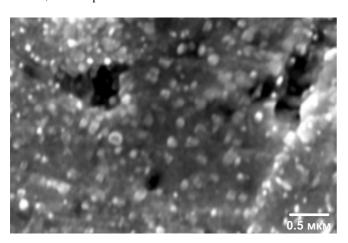


Рис. 2. Микрофотография поверхности поликристаллической фольги Pd(poly) после отжига в атмосфере ${\rm O}_2$ при температуре 1000 К в течении трех часов.

При температуре ≥ 1100 К по мере дальнейшего увеличения температуры происходит постепенное понижение концентрации кислорода в палладии от ~50 до ~35 ат.%, рис. 1, кривая 1. Из зависимости равновесного давления кислорода над PdO от температуры видно, что при температуре ≥ 1150 К оксид PdO начинает разлагаться, рис. 1, кривая 2. Кроме того на после микрофотографиях, полученных обработки образцов при температуре ≥ 1200 К не были обнаружены частицы кристаллы оксида PdO. микрофотографиях отчетливо вилно постепенное появление кристаллических образований палладия типа фасеток. По-видимому, при данных температурах в следствие быстро протекающих процессов PdO, образования/разложения частиц оксида поверхности увеличивается концентрация адсорбированных атомов палладия, которые быстро мигрируют по поверхности и формируют кристаллические фасетки. На рис. 3 приведена микрофотография поверхности образца после обработки при 1400 К. На этом видны кристаллические фасетки, которые покрывают всю поверхность образца.

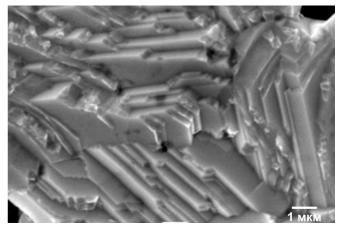


Рис. 3. Микрофотография поверхности поликристаллической фольги Pd(poly) после отжига в атмосфере O_2 при температуре 1400 K в течении трех часов.

Цитируемая литература

- [1] http://www.platinum.matthey.com/applications/
- [2] Ciuparu D., Lyubovsky M.R., Catalytic combustion of methane over palladium-based catalysts, *Catalysis Reviews*, vol. 44, no. 4, pp. 593-649, 2002
- [3] Саланов А.Н., Супрун Е.А., Исследование взаимодействия кислорода с поликристаллическим палладием при давлениях О₂ 10⁻⁶-10 Па, Кинетика и катализ, т. 50, № 1, стр. 36-45, 2009
- [4] Саланов А.Н., Супрун Е.А., Исследование десорбции кислорода с поликристаллического палладия. Термодесорбция О₂ из хемосорбированного слоя, в ходе разложения поверхностного оксида PdO и при выделении кислорода из объема палладия, Кинетика и катализ, т. 51, № 3, стр. 1-12, 2010

XAFS-исследование активного компонента наноразмерных золотых катализаторов

<u>Якимчук¹ Е.П.,</u> Кривенцов¹ В.В., Симакова¹ И.Л., Новгородов¹ Б.Н., Нечепуренко² С.Ф., Чистяков³ А.В., Голубев³ К.В., Чудакова³ М.В., Мурзин³ В.Ю., Цодиков³ М.В., Николаев⁴ С.А., Simakov⁵ A., Smolentseva⁵ E., Estrada⁶ M., Fuentes⁵ S., Simakova^{1,7} O.A., Murzin⁷ D.Yu.

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
²Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия
³Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия
⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
⁵Centro de Nanociencias y Nanotecnologia, UNAM, Ensenada, B.C., Mexico
⁶Posgrado en Fisica de Materiales, CICESE, Ensenada, B.C., Mexico

⁷Åbo Akademi University, Laboratory of Industrial Chemistry and Reaction Engineering, Biskopsgatan 8, Turku, Finland, 20500

evgeni.p.yakimchuk@gmail.com

Как хорошо известно, золото вследствие своей электронной структуры является наиболее химически инертным среди благородных металлов, однако наноразмерные образования золота проявляют высокую каталитическую активность во многих промышленно важных реакциях. Подобные наносистемы перспективны для тонкого органического синтеза — селективной изомеризации, дегидратации спиртов, а также для задач экологического катализа, например окисления СО.

Очевидно, что данные системы являются объектами повышенного интереса, поскольку разработка методов синтеза может привести к значительному экономическому эффекту, вследствие снижения содержания благородного металла в активном компоненте и оптимизации каталитических свойств системы в целом. С другой стороны, детальное исследование природы различных форм стабилизации золота, необходимо для создания новых эффективных катализаторов для различных приложений.

Представленная работа посвящена изучению локальной структуры нанесенных высокодисперсных золотых моно-и биметаллических Au, Au-Pd, Au-Ni катализаторов с низким (\sim 1%) содержанием активного компонента, стабилизированных на оксидных носителях различной природы (Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂), методом XAFS спектроскопии.

Нанесенные моно- и биметаллические золотые катализаторы были приготовлены с использованием различных органических И неорганических предшественников по оригинальным методикам. При синтезе катализаторов варьировался приготовления (золь-гель, ионный обмен, пропитка), температура восстановления, модификация активного компонента вторым металлом, природа и методы активации носителя.

Спектры XAFS (Au-L₃, Pd-K, Ni-K) всех исследованных образцов были записаны на EXAFS станции в Сибирском Центре Синхротронного Излучения (СЦСИ, Новосибирск).

Выполнено исследование детальное генезиса формирования покальной структуры активного компонента, включая изучение исходных окисленных предшественников и катализаторов после реакции и изменения состояния золота для всех вышеперечисленных наноструктурированных катализаторов. В результате комплексного исследования показано, что в зависимости предварительной истории образца, образование различных наноразмерных стабилизации золота, локализованных на поверхности носителя. Подробно рассмотрены возможные варианты структурных моделей.

Дополнительно все приготовленные каталитические наносистемы были исследованы методами РФЭС, электронной микроскопии и рентгеновской дифракции. Данные всех использованных методов хорошо согласуются между собой.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт No 16.518.11.7019), РФФИ (AF-080391758, 080392502-НЦНИЛ, 090300089, 090300133, 090300328, 090301012, 100301005), Президиума РАН (программы 20, 21), DGAPA-PAPIIT-IN 1207063.

Изучение состояния и локального окружения палладия в модельных катализаторах по данным метода XAFS спектроскопии

<u>Якимчук ¹ Е.П.</u>, Кривенцов ¹ В.В., Новгородов ¹ Б.Н., Симакова ¹ И.Л., Кочубей ¹ Д.И., Володин ¹ А.М., Бекк ¹ И.Э., Аксенов ¹ Д.Г., Зюзин ¹ Д.А., Нечепуренко ² С.Ф., Чистяков ³ А.В., Голубев ³ К.В., Федотов ³ А.С., Чудакова ³ М.В., Мурзин ³ В.Ю., Цодиков ³ М.В.

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия ²Институт геологии и минералогии СО РАН, Новосибирск, Россия ³Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва, Россия

evgeni.p.yakimchuk@gmail.com

Представленная работа посвящена изучению методом XAFS спектроскопии особенностей состояния и форм стабилизации палладия в активном компоненте низкопроцентных моно- и биметаллических Pd катализаторов, нанесенных на оксидные носители.

В настоящее время подобные палладиевые нанесенные катализаторы активно используются для проведения промышленного процесса углекислотного риформинга СН₄, а также для обезвреживания автомобильных выхлопов и выбросов промышленных газов.

В работе использовались модельные катализаторы Pd/Al_2O_3 , $Pd-Mn/TiO_2$ с низким (~1%) содержанием активного компонента, приготовленные методом пропитки из водных растворов Pd солей и на основе зольгель метода из биметаллических ацетатных комплексовпредшественников.

Спектры XAFS (Pd-K, Mn-K) всех исследованных образцов были записаны на EXAFS станции в Сибирском Центре Синхротронного Излучения (СЦСИ, Новосибирск).

Проведено детальное исследование особенностей локальной структуры активного компонента для образцов с различной предысторией. Установлено, что палладий в исследованных образцах находиться преимущественно в виде ионов Pd^{2+} в плоскоквадратном ближайшем кислородном окружении.

Показана возможность целенаправленного варьирования состояния сформированных на поверхности носителя оксидных палладиевых наноструктур от практически атомарно-диспергированного палладия до наночастиц оксида палладия (II) – PdO.

Подробно рассмотрены возможные варианты структурных моделей, локализованных на поверхности носителя.

Для биметаллических катализаторов установлена роль второго металла в формировании наноразмерных частиц активного компонента.

Данные методов ПЭМ, РФЭС, РФА, ЭПР, дополнительно использованных для исследования катализаторов, хорошо согласуются с результатами полученными методом XAFS спектроскопии.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт No 16.518.11.7019), РФФИ (AF-080391758, 080392502-НЦНИЛ, 090300089, 090300133, 090300328, 090301012, 100301005), Президиума РАН (программы 20, 21), DGAPA-PAPIIT-IN 1207063.

Синтез мелкодисперсного катализатора состава CuO-Al₂O₃

Железнова А.Н., Ильин А.А., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

Venera717@yandex.ru

Пропиленгликоль является химическим ценным продуктом, широко применяемым во многих отраслях промышленности (медицине, пищевой промышленности, в качестве антифриза и т.д.). Но промышленные способы получения ПГ обладают рядом недостатков, а именно использование токсичного сырья и жесткие условия процесса. Одним из перспективных каталитических процессов является получение пропиленгликоля (ПГ) из молочной кислоты (МК). гидрирования МК Реакция на медьсодержащих контактных массах, которые по стоимости гораздо дешевле платиноидных катализаторов, протекает в более мягких условиях.

Поэтому нами был приготовлен катализатор состава $CuO/A1_2O_3$ путем механохимической активации и исследованы зависимости площади удельной поверхности от температуры прокаливания и величины микродеформаций от времени механоактивации.

Основными продуктами реакции гидрирования молочной кислоты являются пропиленгликоль (ПГ) и пропионовая кислота (ПК). Кроме того, в ходе наших экспериментов зафиксировано образование пропанола, изопропанола, молочного альдегида и продуктов олигомеризации пропиленгликоля в количествах, согласно данным ГХ анализа, не превышающих 2 мас.%.

Механизм протекания каталитической реакции гидрирования молочной кислоты

Маршруты превращения молочной кислоты в присутствии бифункционального катализатора представлены на рис. 1. Символ H^+ обозначает Бренстедовский центр катализатора, H_2 подразумевает реакцию гидрирования на частице металлической меди.

По первому маршруту происходит протонирование карбонильного атома кислорода c последующим гидрированием протонированной молочной кислоты на поверхности CuO. Образующийся 1,1,2-пропантриол дегидратироваться может В неустойчивый гидроксипропаналь, который, В свою очередь, превращается В пропиленгликоль. Гидроксиацетон находится в равновесии с пропиленгликолем, а также образованием подвергаться гидрогенолизу с может ацетона. По второму маршруту происходит внутримолекулярная дегидратация молочной кислоты, в том числе и с участием кислых центров носителя.

Гидрирование C=C связи акриловой кислоты на центрах CuO приводит к последовательному образованию пропионовой кислоты и н-пропанола.

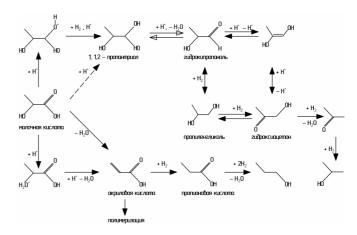


Рис.1. Маршруты превращения молочной кислоты в присутствии бифункционального катализатора.

Синтез катализатора

Контактная масса состава $CuO/A1_2O_3$ была получена в результате механохимического взаимодействия чистого оксида меди с оксидом алюминия.

Преимущество механохимического подхода к синтезу данного композита состоит в универсальности, простоте получения продукта и возможности изменения состава получаемых катализаторов в широких пределах.

Реакция взаимодействия оксидов меди и алюминия, в результате которой образуется алюминат меди, описывается следующим уравнением:

$$CuO + A12O3 = CuAl2O4$$

Анализ рентгенограмм полученной смеси $CuO/A1_2O_3$ показывает, что с увеличением времени механоактивации (MA) интенсивность пиков оксида меди уменьшается. Причем значительное уменьшение пиков наблюдается через 30 минут MA, при дальнейшей активации данный эффект проявляется незначительно. Также в процессе механической активации образуются оксиды меди (I). Уменьшение фазы оксида меди (II) объясняется тем, что твердость по шкале Mooca CuO меньше, чем оксида алюминия (CuO -4, $Al_2O_3 - 8$), поэтому в результате MA происходит интенсивное измельчение CuO и его

аморфизация, а также частичное взаимодействие с оксидом алюминия. После прокаливания образца при 650° С происходит образование $CuAl_2O_3$ (рис.2).

Анализируя зависимость величин микродеформаций (ε , %) и среднего размера частиц ($D_{\text{окр}}$, нм) от времени МА, можно сказать, что при увеличении времени МА в системе твердое-твердое наблюдается уменьшение среднего размера частиц на 84,2% (с 19,27 нм до 3,94 нм), в 4,89 раза за 60 мин МА, а увеличение микродеформаций почти в 2 раза (с 0,37 % до 0,72%).

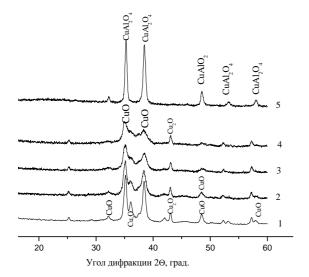


Рис. 2. Рентгенограммы механической активации смеси $CuO/A1_2O_3$: 1-5 мин MA; 2-15 мин MA; 3-30 мин MA; 4-60 мин MA; 5- после прокаливания при $t=650^{\circ}C$.

Изменение площади удельной поверхности полученного катализатора в зависимости от температуры прокаливания приведено в таблице 1. Так, при увеличении

температуры с 450°C до 650°C величина удельной поверхности уменьшается почти в 5 раз. Данный эффект объясняется спеканием и агломерированием частиц в структуре катализатора в результате удаления примесных анионов и совершенствованием структуры самого катализатора.

Таблица 1. Значения удельной поверхности образцов, прокаленных при различных температурах.

Температура прокаливания	Площадь поверхности, м ² /г
450°C	188
550°C	79
650°C	38

Результаты испытания катализатора при температуре реакции гидрирования МК 200°С, атмосферном давлении водорода, расходе водорода 10-15 л/ч, расходе молочной кислоты 0.1 мл/ч представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты испытания синтезированного ${
m CuO/~Al_2O_3}$ в реакции гидрирования молочной кислоты.

Вещество	Степень конверсии молочной кислоты, %	
молочная кислота	14,9	
пропионовая кислота	3,38	
пропиленгликоль	81,71	

Таким образом, медный катализатор, имеющий состав CuO/Al_2O_3 , обладает достаточно высокой активностью (85,09%) и селективностью образования пропиленгликоля, порядка 81,71%

Секция 2 «Каталитические процессы в современной промышленности»

Высокоактивный серебряный катализатор низкотемпературного окисления СО

Афанасьев Д.С., Кузнецова Н.И., Лисицын А.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева 5

afanasev@catalysis.ru

протяжении уже нескольких десятилетии серебряные катализаторы используются для окисления этилена и других неаллильных олефинов в эпоксиды [1, 2]. В последнее время наблюдается увеличение интереса к катализаторам В связи каталитической активностью наночастиц серебра (3-10 нм) в других реакциях, например, в селективном окислении бензола [3], метанола [4], бензилового спирта [5], в синтезе метанола [6], индола [7]. Кроме того, отмечается высокая активность и/или селективность дисперсного состояния серебра в реакциях гидрирования [8, 9], эпоксидирования пропилена [10] и окисления СО [11, 12].

CO Проблема газовых удаление ИЗ представляется важной как с точки зрения экологии, так и ряда промышленных задач. Например, до сих пор не решены проблемы каталитической очистки воздуха в условиях мегаполиса, окисления СО в фильтрах противогазов [13], промышленных процессов очистки газов от СО в лазерах [14] и водородном сырье для топливных элементов [15]. Некоторые задачи могут быть решены путем использования известных катализаторов на основе Au, Pt и Pd, однако, их высокая стоимость стимулирует поиск альтернативных каталитических систем. Одним из перспективных направлений является использование серебряных катализаторов.

В последние годы наблюдается интенсивное развитие методов синтеза серебряных катализаторов окисления, что позволило увеличить активность этих систем в низкотемпературном и селективном окислении (в избытке H_2) СО. Как показано в работе [11], оксид кремния является подходящим носителем для Ag катализаторов окисления CO. Например, в работе [12] исследован Ag/SiO_2 катализатор, позволяющий полностью удалять CO уже при комнатной температуре, и таким образом, приближающийся по активности к дорогостоящим платиновым катализаторам.

В нашей работе приготовлен высокоактивный катализатор 4 вес.% Ag/SiO_2 , который позволяет достигать 100% конверсию CO уже при $30^{\circ}C$ и относительно низком содержании O_2 в реакционной смеси (4 об.%). В отличие от наиболее активных катализаторов, представленных в литературе, для нашего катализатора был использован заранее сформированный коммерческий

силикагель "CAB-O-SIL M5" со средней поверхностью $(215 \text{ M}^2/\text{r})$ и простой метод синтеза. Предшественник серебра $(AgNO_3)$ наносился методом пропитки по влагоемкости из водного раствора, затем высушивался и подвергался высокотемпературной окислительновосстановительной обработке. В результате происходило формирование высокодисперсного металлического состояния серебра с узким распределением наночастиц по размеру (рис. 1).

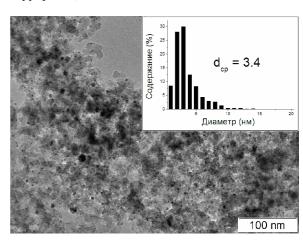


Рис. 1. Снимок ПЭМ 4% Ag/SiO_2 . Вставка – распределение наночастиц по размеру и их средний диаметр.

Каталитическая активность полученного образца была исследована в реакции низкотемпературного окисления СО с варьированием параметров процесса. На основании анализа литературных данных и результатов предварительных опытов, были выбраны два основных режима тестирования активности катализатора: с малым временем контакта 0.36 с для исследования влияния концентрации кислорода и определения ТОF и с временем контакта 0.95 с для исследования активности при отрицательных температурах и стабильности при 100% конверсии СО.

На рис. 2 представлена зависимость конверсии CO от температуры реакции при разной концентрации O_2 в реакционной смеси. Видно, что увеличение концентрации кислорода оказывает позитивное влияние на активность катализатора. При $20^{\circ}C$ величина TOF составила 15 и 29

 ${\rm ч}^{-1}$ при 1 и 4 об.% содержании ${\rm O}_2$, соответственно. Аналогичное влияние концентрации ${\rm O}_2$ описано в работе [11], посвященной селективному окислению CO в избытке ${\rm H}_2$ на катализаторах ${\rm Ag/SiO}_2$.

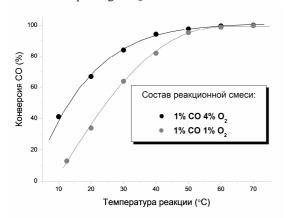


Рис. 2. Температурная зависимость конверсии CO при малом времени контакта.

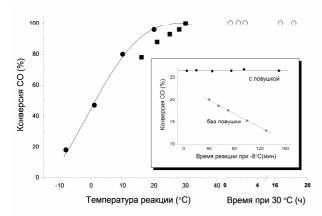


Рис. 3. Температурная зависимость конверсии CO (●), стабильность катализатора при 30°C (○) и сравнение с литературными данными (■). Вставка — изменение низкотемпературной конверсии CO во времени; черная линия — с дополнительным осушением смеси в ловушке.

По значениям ТОF наш катализатор находится на уровне или превосходит наиболее активные серебряные катализаторы [12, 17, 18].

При увеличении времени контакта до 0,95 происходит снижение температуры достижения 100% конверсии СО. Катализатор полностью удаляет СО из потока уже при 30°С (рис. 3), причем сохраняет активность в течение, по крайней мере, 20 часов. Для сравнения на графике приведена температурная зависимость конверсии СО для наиболее активного из описанных в литературе [12] образца, испытанного в аналогичных условиях, но при концентрации кислорода 20 об.% (рис. 3, квадратные символы).

При отрицательной температуре реакции с течением времени происходило монотонное падение активности катализатора (вставка на рис. 3, серая линия). Было предположено, что это может быть связано с блокировкой

поверхности катализатора за счет физической адсорбции примесей при низкой температуре. Для подтверждения, опыт был повторен в условиях, когда смесь реагентов подавалась в реактор через ловушку, помешенную в жидкий азот. Это действительно позволило стабилизировать максимальную активность катализатора при отрицательных температурах (вставка на рис. 3, черная линия).

В работе описан простой метод синтеза состояния серебра высокодисперсного c узким распределением наночастиц по размеру на заранее сформированном коммерческом SiO₂. Активность полученного образца превосходит аналогичные каталитические системы и не уступает наиболее активным серебряным катализаторам низкотемпературного окисления СО, которые приготовлены с использованием более сложных и дорогостоящих методик синтеза.

Цитируемая литература

- [1] Armor J. N., Applied Catalysis A, vol. 222, no. 1-2, pp. 407-426, 2001
- [2] Monnier J. R., Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 110, no. 3, pp. 135–149, 1997
- [3] Lambert S., Cellier C., Grange P., Pirard J.P., Heinrichs B., Journal of Catalysis, vol. 221, no. 2, pp. 335-346, 2004
- [4] Dai W.L., Cao Y., Ren L.P., Yang X.L., Journal of Catalysis, vol. 228, no. 1, pp. 80-91, 2004
- [5] Beier M.J., Hansen T.W., Grunwaldt J.D., *Journal of Catalysis*, vol. 226, no. 2, pp. 320-330, 2009
- [6] Sloczynski J., Grabowski R., Kozlowska A., Olszewski P., Stoch J., *Applied Catalysis A*, vol. 278, no. 1, pp. 11-23, **2004**
- [7] Shi L., Zhou X.S., Cai T.X., Chinese Journal of Catalysis, vol. 24, no. 6, pp. 471-474, 2003
- [8] Peter Claus P., Hofmeister H., *Journal of Physical Chemistry B*, vol.103, no. 14, pp. 2766-2775, **1999**
- [9] Chen Y., Wang C., Liu H., Qiu J, Bao X., Chemical communications, vol. 42, pp. 5298-5300, 2005
- [10] Lei Y., et al, Science, vol. 328, no. 5975, pp. 224-228, 2010
- [11] Qu Z., Cheng M., Shi C., Bao X., Journal of Molecular Catalysis A, vol. 239, no. 1-2, pp. 22-31, 2005
- [12] Liu H., Ma D., Blackley R., Zhou W., Bao X., *Chemical communications*, no. 23, pp. 2677-2679, **2008**
- [13] Wright P.A., Natarajan S., Chemistry of Materials, vol. 4, pp. 1053-1058, 1992
- [14] Gardner S.D., Hoflund G.B., Langmuir, vol. 7, pp. 2153-2159, 1991
- [15] Gottesfeld S., Pafford J., Journal of The Electrochemical Society, vol. 135, pp. 2651-2658, 1988
- [16] Willets K., Van Duyne R.P., Annual Review of Physical Chemistry, vol. 58, pp. 267-297, 2007
- [17] Yu L., Catalysis Communications, vol. 12, no. 7, pp. 616-620, 2011
- [18] Gac W., Popivnyak N., Zukocinski G., *Journal of Molecular Catalysis A.*, vol. 268, no. 1-2, pp. 15-23, **2007**

Конверсия метанола в ароматические углеводоры на цеолитах

Генджалиева И.Ш., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.

Бакинский Государственный Университет, Баку, ул. 3. Халилова, 23

n_akhmed@mail.ru

Селективный синтез ароматических углеводородов из метанола – перспективный способ получения этих ценных химических соединений.

В настоящем сообщении приводятся результаты изучения влияния природы цеолита и обменного катиона на конверсию метанола в ароматические углеводороды.

Приготовление катализаторов осуществляли следующим образом: высококремнезёмные цеолиты (ВК) типа пентасила (высокомодульные цеолиты (ЦВМ), ультрасил), а также морденит путём ионного обмена переводили в NH₄-форму. Н-форму цеолита получали путём термического разложения NH₄-формы при 500°С в течение 4 ч. Катализаторы, модифицированные 0,1-5,0 мас.% редкоземельных металлов (РЗЭ) (La, Ho, Gd), получали пропиткой Н-формы цеолита растворами нитратов соответствующих металлов при 80°С в течение 6 ч. Образцы сушили на воздухе в течение 16 ч, затем 4 ч в сушильном шкафу при 110°С и, наконец, прокаливали 4 ч в муфельной печи при 550°С [1].

Для исследования катализаторов применяли химический, рентгенофазовый и адсорбционный методы анализа. Кислотные свойства модифицированных цеолитов изучали методом термопрограмированной десорбции аммиака по методике, описанной в работе [2], а также методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Исследование каталитической активности цеолитов осуществляли на проточной каталитической установке при условиях: 0,1 МПа, интервал температур 350-420°С, объёмная скорость 1 ч⁻¹. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии.

Установлено, что выход и состав ароматических углеводородов определяется типом цеолита и природой обменного катиона. Наибольшее содержание ароматических углеводородов было обнаружено в продуктах реакции, полученных в присутствии Н-форм ЦВМ и ультрасила (до 82%). При этом основное количество (52-54%) приходилось на долю толуола и ксилолов. Выход ароматических углеводородов на Н-мордените, отличающимся от ВК цеолитов большим размером входных окон, был в 4 раза ниже.

Введение в Н-морденит РЗЭ путём ионного обмена привело К возрастанию выхода ароматических углеводородов в 3 раза. Одновременно изменилась селективность процесса: 58% ароматических углеводородов составлял пентаметилбензол, а суммарное содержание пента- и гексаметилбензолов достигало 90%. По-видимому, изменение селективности образования ароматических углеводородов связано с катионов РЗЭ на кислотность цеолита.

Модифицирование Н-форм ЦВМ и ультрасила катионами РЗЭ привело к возрастанию селективности по ароматическим углеводородам C_6 - C_8 . При увеличении содержания РЗЭ в ВК-цеолитах до 5,0 мас.% наблюдается заметное увеличение содержания п-ксилола в продуктах по сравнению с о- и м-ксилолами.

С целью изучения кислотных свойств катализаторов было проведено исследование ИК-спектров адсорбированного пиридина. Было установлено, что наиболее сильными бренстедовскими центрами обладает Н-морденит. Модифицирование цеолитов редкоземельными элементами существенно снижает концентрацию сильных бренстедовских центров и способствует формированию на поверхности цеолита новых сильных апротонных кислотных центров.

Изучение влияния природы редкоземельных элементов на каталитические свойства модифицированных цеолитов типа пентасила показало, что их природа мало влияет на выход ароматических углеводородов. Однако, образцы, модифицированные лантаном, проявляют более высокую селективность по отношению к п-ксилолу.

Таким образом, синтезированные и изученные цеолиты отличаются кислотными свойствами поверхности. Выход полиметилбензолов уменьшается с увеличением кислотности по Бренстеду.

- [1] Мамедов С.Э., Генджалиева И.Ш., Селективный синтез п-ксилола из метанола на модифицированных пентасилах, \mathcal{H} урнал прикладной химии, т. 83, № 6, стр. 1044-1046, **2010**
- [2] Ющенко В.В. Расчёт спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака. Журнал физической химии, т. 71, стр. 628-632, **1997**

Синтез и исследование композитных материалов со смешанной проводимостью на основе манганитов La и Bi

<u>Арапова¹ М.В.</u>, Мезенцева¹ Н.В., Садыков^{1,2} В.А.

¹Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090, Россия ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090, Россия

nemeraldo@gmail.com

В настоящее время кислород, необходимый во многих отраслях производства и в медицине, получают методами, обладающими существенными недостатками. Считается, что для различных каталитических процессов окисления резко сократить себестоимость процесса позволит использование каталитических мембранных реакторов, поскольку очистка атмосферного кислорода от азота будет происходить непосредственно в реакторе с помощью кислородпроницаемых мембран. Наиболее материалами мембран эффективными для таких считаются композиты на основе перовскитофлюоритоподобных оксидов.

В данной работе были синтезированы и характеризованы оксиды со структурой перовскита $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ (x=0-1) (P), флюорита $Bi_{1.5}Y_{0.3}Sm_{0.2}O_2$ (F), и композиты (P)+(F) на их основе.

Эксперимент

Сложные оксиды были синтезированы методом Пекини, композиты на их основе получены методом смеси ультразвукового диспергирования порошков оксидов в изопропаноле с последующей сушкой и при 700-800°C. Морфологические прокалкой структурные характеристики материалов исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгенофазовым анализом (РФА). Подвижность кислорода в образцах исследована методом изотопного гетерообмена кислорода изотермических динамических экспериментах, также a термопрограммированной десорбции кислорода (ТПД-

Результаты и обсуждения

Образцы оксидов $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ представляют собой мелкодисперсные порошки с поверхностью ~10 м²/г. По данным РФА, с увеличением доли висмута в оксидах наблюдается уменьшение количества перовскитоподобной фазы, и, при содержании Ві более

0,6, детектируются фазы индивидуальных оксидов Bi_2O_3 (кубическая и моноклинная), что подтверждается данными ПЭМ. Увеличение содержания висмута в образцах приводит к увеличению подвижности кислорода, при этом максимальные скорость десорбции кислорода, по данным ТПД- O_2 , а также количество обменоспособных слоев кислорода в оксиде, по данным изотопного обмена, зафиксированы на образце $La_{0.1}Bi_{0.9}\,Mn\,O_3$.

Согласно данным динамических экспериментов по изотопному обмену кислорода, синтезированные композиты показали высокую кислородную подвижность уже при температурах 650-700°С. Данная величина для композита P+F превышает аддитивную величину для индивидуальных оксидов (P) и (F) и достигает при 700°С 150 обменоспособных монослоев O_2 после спекания при относительно невысоких температурах 700-800°С. Таким образом, транспортные характеристики композитов на основе $La_{1-x}Bi_xMnO_3$ значительно превышают значения для традиционных материалов, используемых в качестве слоев в кислородпроводящих мембранах (LSFN+GDC).

Предварительные испытания мембран с керметными носителями на основе алитированного пеноникеля с нанесенными слоями композитов показали достаточно высокую кислородную проницаемость.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Кригер Т.А за исследование структурных характеристик и Герасимову Е.Ю. за исследование морфологических особенностей образцов.

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Экологически безопасный способ очистки полимеризационного оборудования

<u>Богомолова 1 М.Н.</u>, Якимов 1 Р.В., Аширов 1 Р.В., Щеглова 1 Н.М., Березовский 2 А.Ю., Ковшов 2 Ю.А.

¹ООО «НИОСТ», г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270 ²ОАО «Воронежсинтезкаучук», г. Воронеж, Ленинский проспект, 2

bmn@niost.ru

В процессе производства синтетических каучуков, таких как полибутадиеновые, как правило, образуется труднорастворимый гель, представляющий собой высокомолекулярный полимер с ненасыщенными углерод-углеродными связями. Он откладывается внутри полимеризационного оборудования, а именно в перекачивающих трубопроводах, на перемешивающих устройствах и стенках реакторов, что затрудняет их последующее эффективное использование.

Обычно процедура очистки оборудования от гельобразований включает следующие стадии: пропаривание, обработку водой, подаваемой под высоким давлением для отслаивания геля от поверхностей оборудования, физическое удаление отложений и др. Сроки проведения такой трудозатратной процедуры могут составлять до нескольких недель, а полимерные остатки после чистки являются твердыми отходами производства.

Ввиду наличия в труднорастворимом геле двойных углерод-углеродных связей, его удаление из реакторного оборудования можно значительно облегчить благодаря использованию процесса метатезиса. Внутримолекулярный и кросс-метатезис с низкомолекулярным олефином позволяет значительно снизить молекулярную массу гелеподобного полимера. Полученный таким образом полимерный деструктат легко растворяется в органических растворителях и может быть беспрепятственно отделен от оборудования.

Подобное применение катализаторов метатезиса уже описано в литературе. Так, авторы работы [1] с целью очистки оборудования от труднорастворимого ненасыщенного геля используют катализаторы метатезиса на основе молибдена и вольфрама. Позднее в работе [2] описано применение уже нового поколения катализаторов метатезиса, а именно карбеновых комплексов рутения, таких как катализаторы Граббса (первого и второго поколения), Ховейда-Граббса и др.

В данной работе нами был разработан катализатор метатезиса, представляющий карбеновый комплекс рутения, который позволяет реализовать более эффективный, экономически выгодный по времени менее затратный способ очистки реакторного оборудования труднорастворимых отложений высокомолекулярного геля. При использование этого способа не требует вскрытия оборудования и выведения его из эксплуатации на длительный период времени.

Как с экономической, так и с экологической точки зрения было бы целесообразно использовать полученный в результате чистки деструктат в качестве самостоятельного продукта или добавки к продуктам переработки нефти. С целью решения этой задачи нами были определены молекулярные и микроструктурные характеристики полученного деструктата. Показано, что деструктат, получаемый в результате химической очистки с использованием карбеновых комплексов рутения, может быть использован в качестве адгезивов, модифицирующих добавок для битумов или пластификаторов для каучуков.

В результате проведенной работы решена проблема утилизации полимерных остатков, образующихся после чистки и являющихся твердыми отходами производства. Таким образом, разработан экологически безопасный способ очистки полимеризационного оборудования.

- Oziomek J., Hergenrother W.L., Hamm D.R., Bouton T.C., Olefin metathesis catalysts for degelling polymerization reactors, Patent US № 5446102, 29.09.1995
- [2] Pawlow J.H., Roggeman D.M., Graves D., Hergenrother W., Ozimek J.. Removing gelled unsaturated elastomers from polymerization equipment associated with their production, Patent US № 7132503, 07.11.2006

Перспективы использования ураноксидных катализаторов в процессах очистки производственных вод от метанола

Бренчугина М.В., Буйновский А.С.

¹ Северский технологический институт – филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ), город Северск, пр.Коммунистический, 65

bmv@vtomske.ru

Разработка технологий и исследование процессов глубокой очистки производственных и сбросных вод от органических веществ, в частности, от метанола, является актуальной задачей.

Целью данной работы является исследование процесса глубокого каталитического окисления метанола в водных смесях с применением ураноксидных катализаторов до предельно допустимой концентрации метанола в воде водоемов (3 мг/дм 3). Для этого готовили катализаторы на основе оксида алюминия с различным содержанием U_3O_8 .

Уникальные свойства системы U - О, многообразие валентных состояний урана в его оксидах и особенности взаимных превращений являются весьма привлекательными для катализа. Ураноксидные катализаторы сохраняют высокую активность присутствии примесей сернистых соединений и паров воды, обладают повышенной термической стабильностью.

Анализ литературы позволяет заключить, что существует большое число химических процессов, эффективно протекающих с участием катализаторов на основе оксидов урана. Благодаря возможности синтезировать смешанные многокомпонентные ураноксидные катализаторы, они успешно применяются в промышленных процессах окисления.

Ураноксидные катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, готовили методом пропитки носителя $\gamma-Al_2O_3$ водными растворами гексагидрата нитрата уранила UO2(NO3)·6H2O. Катализатор после пропитки высушивали и прокаливали при температурах 600°C в течении 4 ч. Содержание урана в оксидных катализаторах UO $_x/Al_2O_3$ рассчитывали как количество элемента U в мас. % [2]. Приготовленные катализаторы содержали 0,5; 2,5 и 5 мас.% U.

Эксперименты проводили на проточной каталитической установке в кварцевом реакторе с неподвижным слоем

катализатора. Расход жидкости составлял 40 ч⁻¹, время контакта смеси со слоем катализатора 0,9 с, температура процесса – от 250 до 450°С. На выходе из реактора парообразную смесь охлаждали и делили на две фазы – жидкую и газообразную, которые подвергали газохроматографическому анализу.

Исследования проводили с использованием производственных стоков газоконденсатных месторождений, содержащих 1,5 мас. % метанола, серу, неорганические соли и нефтяные фракции (≤ 1 мас. %).

Катализаторы с различным содержанием U_3O_8 показывают относительно высокую эффективность окисления (более 85% от исходного количества), но остаточная концентрация метанола в растворе превышает ПДК. Показано, что степень окисления зависит от содержания активного компонента, а также содержания воды в смеси, которая оказывает ингибирующий эффект, блокируя активные центры катализатора. Ожидаемые побочные продукты окисления метанола — муравьиная кислота и диметиловый эфир — были обнаружены в следовых количествах лишь в газовой фазе при температурах 250 и 300°C. Формальдегид в жидкой фазе не обнаружен.

- Hutchings G.J. Taylor S.H., Heneghan C.S., O'Leary S.R., Boyd V.J. and Hudson I.D., A Temporal Analysis of Products Study of the Mechanism of VOC Catalytic Oxidation using Uranium Oxide Catalysts, Catalysis Today, no. 54, pp. 3-12, 1999
- [2] Hutchings G.J., Taylor S.H., Designing oxidation catalysts, *Catalysis Today*, no.49, pp. 105-113, 1999
- [3] Исмагилов З.Р., Кунцевич С.В., Кузнецов В.В., Шикина Н.В., Керженцев М.А., Рогов В.А., Ушаков В.А. Исследование новых катализаторов на основе оксидов урана, Кинетика и катализ, т. 48, с. 544 – 553, 2007

Разработка алюмосиликатных фильтров на основе композитов УНТ-SiO₂ для очистки промышленных сточных вод

<u>Чичкань А.С.</u>, Чесноков В.В., Зайковский В.И., академик Пармон В.Н.

Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5

AlexCsh@yandex.ru, Chesn@catalysis.ru

В большинстве технологических процессов на производствах используется вода. Сформировавшиеся после использования воды потоки сточных вод нельзя сразу сбрасывать, т.к. зачастую такие сточные воды могут содержать токсичные вещества, а, следовательно, могут нанести значительный вред как окружающей природной среде и животному миру, так и самому человеку. Поэтому задача очистки промышленных сточных вод является актуальной.

Для разделения жидких смесей с целью извлечения и удаления токсических элементов используют методы фильтрации. Именно керамические фильтры нашли широкое применение при тонкой очистке жидких и газовых сред в промышленности.

Целью настоящей работы является разработка алюмосиликатных керамических фильтров.

Экспериментальная часть

Разработку составов керамических фильтров проводили с использованием метода выгорающих добавок. Такой метод основан на введении в огнеупорный материал горючих добавок с последующим их выжиганием. Для достижения поставленной цели были выполнены следующие задачи:

- 1. Проведен синтез пористой алюмосиликатной керамики с использованием продукта термохимической активации (гидроксид алюминия АОК-63-91) и композита УНТ-SiO₂.
 - 2. Исследованы физико-технические характеристики.
 - 3. Исследована способность к фильтрации.
- В качестве основного компонента использовали гидроксид алюминия, который разлагается при нагреве на оксид алюминия и воду, затем оксид алюминия взаимодействует с диоксидом кремния, образуя корунд (α- Al_2O_3), муллит ($Al_6Si_2O_{13}$) и кристобалит (SiO_2). В качестве выгорающих добавок используются углеродные нанотрубки, покрытые SiO2. Углеродные нанотрубки были каталитического получены методом разложения бутадиена-1,3 на железо-молибденовом катализаторе при $T = 700^{\circ}C.$ При прокалке кремнийорганических соединений. нанесенных УНТ. происходило УНТ-SiO₂ композита. образование При

высокотемпературной прокалке (около 1200°С) происходит взаимодействие оксида кремния с оксидом алюминия и выгорание УНТ. При выгорании УНТ в алюмосиликатной матрице происходит образование каналов соизмеримых с диаметрами УНТ (10-15 нм), за счет которых и происходит фильтрация. На рис. 1 представлен электронно-микроскопический снимок композита УНТ-SiO₂.

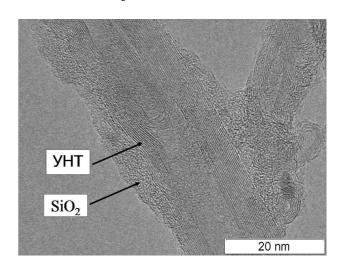


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок ${
m YHT\text{-}SiO_2}$ композита.

На основе проведенных исследований была предложена схема образования композита УНТ- SiO_2 (рис. 2).

Для упрочнения материала и удаления выгорающих добавок проводили термическую обработку образцов при температурах 500-1200°С. Проведено исследование способности полученных образцов к фильтрации. Показано, чем больше композита УНТ-SiO $_2$ введено в состав образца, тем лучше фильтрация воды. Прочность на сжатие керамических образцов составила 2,5-3 МПа, пористость 50-55%.



Рис. 2. Схематичное изображение композита УНТ-SiO₂.

Благодарности

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы по гранту № 11-08-12104-офи-м-2011.

Кислотно-основные и фотосорбционные свойства порошкообразных образцов диоксида титана и оксида магния

<u>Дайбова Е.Б.</u>, Минакова Т.С., Екимова И.А., Захаренко В.С.

 1 Томский государственный университет, 634050, г. Томск, проспект Ленина 36. 2 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика М.А. Лаврентьева, 5

edaibova@mail.tsu.ru

Образование части твердых частиц атмосферного аэрозоля происходит в результате диспергирования различных минералов в течение длительного времени в условиях тропосферы. В результате такого процесса частицы аэрозоля представляют собой микрокристаллы с достаточной совершенной кристаллической структурой, в отличие от частиц порошкообразных адсорбентов (фотоадсорбентов) и катализаторов (фотокатализаторов), получаемых промышленным способом. В данной работе проведено исследование фотокаталитических свойств дисперсного порошка диоксида титана в реакции окисления монооксида углерода, а также исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства, темновая фотососрбция кислорода и оксида углерода, определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотососрбции кислорода и оксида углерода минерала периклаз.

В качестве объектов исследования нами были выбраны два образца: TiO_2 монокристалл, полученный методом Чохральского, и минерал периклаз. Удельная поверхность образцов была определена методом БЭТ по низкотемпературной адрбции азота, составляла 2 м²/г для TiO_2 и 1,5 м²/г для минерала периклаз, содержащего 98% оксида магния.

Для определения параметров пространственной и электронной структуры исследуемого диоксида титана был применен метод рентгеновской XAFS-спектроскопии поглощения (методики EXAFS - Extended X-ray Absorption Fine Structure и XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure). Спектры EXAFS и XANES (Ti-K) для всех исследованных образцов снимались на EXAFS-

спектрометре по методике на пропускание. Шаг при измерении EXAFS и XANES спектров составлял соответственно 1.5 и 0.3 эВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовались ионизационные камеры. Образец готовился в виде таблеток, так чтобы скачок поглощения на краю составлял Выделение осциллирующей части χ(k) производилось по стандартной методике [3,4]. Для получения функции радиального распределения атомов (РРА) использовался в интервале волновых чисел 2,5-13,8 Å-1. Извлечение структурной информации, т.е. определение координационных чисел и факторов Дебая проводилось путем моделирования спектров с помощью программы EXCURV92 [5] после фурье-фильтрации с привлечением литературных рентгеноструктурных данных для реперных соединений, при фиксированных значениях факторов Дебая ($2\sigma^2 = 0.01, \text{ Å}^2$).

При определении пространственной и электронной была исследована ближняя структура структуры рентгеновских спектров поглощения, в качестве образца сравнения использовалась титановая фольга. Установлены характерные особенности предкраевой и околокраевой областей спектра, присущие оксидам титана (рутил). **Детально** изучена локальная структура рассчитаны координационные числа и межатомные расстояния (Ті-О, Ті-О-Ті) [6]. Исследуемый нами образец представляет собой фазу диоксида титана (модификация рутил).

О состоянии поверхности образцов судили по результатам изучения их кислотно-основных свойств.

Нами были использованы следующие методы: метод рН-метрии и метод адсорбции индикаторов Гаммета [1]. Для идентификации кислотных центров Льюиса и Бренстеда на поверхности оксидов был использован метод ИКспектроскопии адсорбированного СО [2]; предварительная обработка образцов проводилась при $T=773~K~u~P=1\cdot10^{-5}~\Pi a$.

При исследовании поверхности различными методами было определено, что на образце оксида магния преобладают основные центры, можно видеть только одну полосу при $2160~\text{cm}^{-1}$, которая может быть отнесена к ЛКЦ; сила центра равна $Q_{\text{адс}}=19~\text{кДж/моль}$, число N=32~мкмоль/г.

Для образца TiO_2 (монокристалл) величина $pH_{\text{нис}}$ лежит в пределе 6,7 единиц pH, т.е. поверхность образца имеет слабокислый характер. По результатам ИК-спектроскопии адсорбированного CO наблюдаются две полосы, соответствующие кислотным центрам Льюиса. Полоса $2151~\text{сm}^{-1}$ может быть отнесена к комплексам CO и OHгруппам кислотного характера. Рассчитанная сила ЛКЦ составляет $Q_{\text{адс}} = 32.5~\text{кДж/моль}$, число N = 17~мкмоль/г.

Количественное исследование фотоиндуцированных процессов на оксидах металлов с целью установления роли этого процесса в формировании состава атмосферы Земли предполагает проведение измерений в условиях, соответствующих атмосферным. К числу таких условий относятся, прежде всего:

- 1) парциальное давление фотоадсорбируемого газа (от 10^{-4} до 10^2 Па) и атмосферное давление воздуха;
- 2) присутствие в реакционной смеси паров воды;
- 3) интенсивность потока квантов в ближней УФ-области;
- 4) отсутствие жесткой предварительной обработки поверхности оксидов.

Порошкообразные образцы массой, равной 1 грамм, помещали в дистиллированную воду и далее в виде наносили на внутреннюю цилиндрического кварцевого реактора. Затем адсорбента сушили на воздухе в течение 72 часов, и реактор припаивали к высоковакуумной установке, содержащей систему напуска газов СО и О2 и массспектрометр. После припаивания к высоковакуумной установке реактор с образцом откачивали при комнатной температуре для удаления адсорбированного СО2. Откачку реактора проводили через ловушку охлаждающей смесью, обеспечивая условия, при которых вода всегда присутствовала в газовой фазе объёма реактора и на поверхности оксида.

Количество молекул O_2 , CO_2 , галогенсодержащих углеводородов и продуктов их взаимодействия с поверхностью образца определяли с помощью манометра Пирани и масс-спектрометра путем отбора газа из реакционного объёма через вентиль-натекатель.

Для УФ-облучения оксидов использовали осветитель ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250, тепловым водяным фильтром и фильтром УФС (полоса пропускания от 270-390 нм). Суммарная плотность потока излучения, достигающая поверхности реактора и измеренная термостолбиком РТН-20С, составляла для этого фильтра 1мВт/см². Для выделения монохроматического излучения применяли интерференционные фильтры.

Квантовый выход фотоадсорбции (фотодесорбции) определяли как отношение количества фотосорбированных (фотодесорбированных) молекул к количеству квантов света, прошедших через переднюю (прозрачную) стенку реактора.

Фотокаталитическая активность оксида титана монокристалла при $\lambda > 300$ нм увеличивается, по сравнению с оксидом титана промышленного способа получения.

На образце минерала периклаз во время фотосорбции оксида углерода не наблюдается выделение CO_2 в газовую фазу, которое могло быть зарегистрировано по выделению изотопа $^{13}CO_2$, так как в работе использовался оксид углерода, обогащенный изотопом ^{13}C .

При облучении поверхности оксида магния (длина волны меньше 300 нм) фотосорбция СО резко уменьшается. Однако, эффективность фотосорбции кислорода, наоборот, резко возрастает, так образующиеся подвижные фотоэлектроны зоне проводимости оксида магния взаимодействуют кислородам из газовой фазы, связывая его на поверхности оксида.

Таким образом, изучены кислотно-основные и фотосорбционные свойства образцов оксидов магния и титана. Исследования фотосорбции фреона-134а (фотоманометрия и масспектрометрия) на поверхности указанных образцов показали её деструктивный характер.

- [1] Минакова Т.С., Адсорбционные процессы на поверхности твёрдых тел, Томск: Изд-во Том. ун-та, 284 с., **2007**
- [2] Паукштис Е.А., ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Новосибирск: Наука, 256 с.,
- [3] Кочубей Д.И., EXAFS-спектроскопия катализаторов, Новосибирск: Наука, 146 с., **1992**
- [4] K.V. Klementiev, Code VIPER for Windows, freeware: www.desy.de/~klmn/viper.html, J. Phys. D: Appl. Phys., vol. 34, pp. 209-217, 2001
- [5] Binsted, N., Campbell, J.V., Gurman, S.J., Stephenson, P.C., EXCURV92 program code, SERC Daresbury Laboratory, UK, 1991
- [6] ICSD Database Code: 64987, 9161, 44881 оксид титана (рутил)

Увеличение срока службы платиносодержащих катализаторов риформинга за счет оптимизации подачи хлора в реакторы

Дериглазов¹ В.В., Фалеев² С.А.

 1 Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30 2 ООО «КИНЕФ», Ленинградская обл., г. Кириши, ш. Энтузиастов, 1

DeriglazovVV@gmail.com

Стабильная активность катализаторов риформинга, кислотным промотором которого является хлор, возможна только при его достаточном содержании на катализаторе и низкой влажности в реакционной системе. При этом существует некоторое оптимальное количество хлора, при котором достигается наибольшая селективность процесса и качество полученного продукта. Баланс хлора в системе регулируют периодическим введением в реактор хлорорганического реагента в ходе эксплуатации промышленной установки [1, 2].

Оптимизация процесса промотирования катализатора позволяет увеличить выход жидких продуктов, повысить их качество, и, самое главное, продлить срок эксплуатации дорогостоящих платиносодержащих катализаторов риформинга. В связи с чем, возникает необходимость создания методики дифференцированной подачи хлора в реакторы установки риформинга, которая должна учитывать:

- мольное соотношение водяные пары/хлороводород в газовой фазе;
- температуру в слое катализатора;
- комплексное изменение поверхности катализатора вследствие коксообразования, отравления и старения.

Настоящая методика должна позволять решать следующие технологические задачи:

- определение содержания хлора на поверхности катализатора;
- расчет необходимого количества хлорорганического реагента, которое требуется подавать для поддержания оптимального содержания хлора на катализаторе.

OH OH OH OH
$$K_p$$
 OH K_p Al^{+3} + HCl K_p Al^{+3} + H_2O

Рис. 1. Хлорирование катализатора.

Для увеличения активности кислотных центров катализатора применяют хлорирование, которое сводится

к замещению поверхностных гидроксильных групп на анионы хлора (рис. 1).

Согласно уравнению химической реакции (рис. 1), хлорирование катализатора является обратимым процессом, равновесие которого по закону действующих масс будет определяться парциальными давлениями газообразных компонентов в системе:

$$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{HCl}} \,. \tag{1}$$

Так как количество газообразных продуктов не изменяется, то константа равновесия может быть выражена через мольные доли компонентов в системе:

$$K_p = \frac{x_{H_2O}}{x_{HCl}}. (2)$$

Поскольку в результате взаимодействия хлороводорода с гидроксильными центрами катализатора происходит замена последних на хлорид-анион с образованием прочных ковалентных связей между поверхностными атомами алюминия и хлором, то данный процесс может быть рассмотрен как химическая адсорбция атомов хлора на поверхности катализатора. Тогда согласно теории адсорбции Ленгмюра:

$$C(Cl) = \frac{A_{\text{max}} K_p}{M + K_p},\tag{3}$$

где C(Cl) — количество поверхностного хлора; A_{\max} — общее количество активных центров на поверхности катализатора; K_p — константа равновесия химической реакции; M — мольное соотношение воды и хлороводорода в реакционном объеме.

Из уравнения (3) видно, что количество поверхностного хлора обратным образом зависит от соотношения воды и хлороводорода в системе. Поэтому, подавая хлор или воду, можно регулировать содержание хлора на поверхности катализатора. Кроме этого, количество хлора будет зависеть от температуры процесса, которая влияет на значение константы равновесия химической реакции. Таким образом, температура процесса и мольное соотношение H₂O:HCl являются основными управляющими параметрами, которые, изменяя

становится возможным воздействовать на кислотную активность катализатора.

Константу равновесия данного процесса можно оценить по термодинамическим параметрам компонентов, участвующих в реакции:

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}. (4)$$

Подставляя выражение для энергии Гиббса в уравнение (4), получим следующее выражение для константы равновесия:

$$K_{p} = e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = e^{\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}}.$$
 (5)

Предварительная оценка термодинамических параметров на основе справочных данных, а также с учетом того, что поверхность катализатора является неоднородной вследствие коксособразования и на ней находятся активные центры с разной энергией связи между гидроксильной группой и алюминием, показала, что зависимость константы равновесия от температуры выглядит следующим образом:

$$K_p = e^{4.78 - \frac{3680}{T}}. (6)$$

Мольное соотношение воды и хлороводорода в реакционном объеме рассчитывается по формуле:

$$M = 1.8 \frac{C_{H_2O}^{\mathcal{H}}}{C_C^{\mathcal{H}}}$$
 (7)

С использованием выражений (6) и (7) рассчитаем необходимое количество хлора, которое стоит дополнительно подавать в реактор установки каталитического риформинга ЛЧ-35-11/1000 для оптимальной работы катализатора. Исходные данные и результаты расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1. Подача хлора в реакторный блок установки ЛЧ-35-11/1000 в восьмом сырьевом цикле.

Дата	Вода в ВСГ, ppm	Подач а хлора, ppm	М	Т _{ср.} 1 реак- тор, К	K _p	Нужно подать хлора, ppm
22.11.10	23,0	3,0	23,0	725,5	0,746	4,2
28.12.10	20,7	3,0	22,2	722,0	0,728	3,9
11.01.11	20,0	2,0	21,4	722,0	0,728	1,5
11.02.11	19,0	1,4	21,9	723,5	0,736	1,3
16.02.11	18,3	1,4	21,1	723,5	0,736	1,4

Полученные данные скорректированы с учетом старения поверхности катализатора, а также динамики отложения на ней коксогенных структур (на основе результатов промышленного мониторинга работы установки ЛЧ-35-11/1000 ООО «КИНЕФ»).



Рис. 2. Текущая и оптимальная подача хлора в реактор установки риформинга ЛЧ-35-11/1000.

Согласно расчетам (рис. 2), подача хлора в реакционную зону риформинга на протяжении восьмого сырьевого цикла не всегда являлась оптимальной. Это приводит не только к ухудшению стабильности работы катализатора, но и к ухудшению селективности процесса в целом, что сказывается на качестве выпускаемого стабильного катализата (рис. 3).

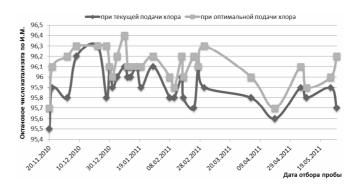


Рис. 2. Октановое число стабильного катализата при текущей и оптимальной подачи хлора в реактор.

Таким образом, показано, что дифференцированная подача хлора в реакторы установки риформинга в зависимости от термодинамических условий и активности катализатора позволяет улучшить качество товарного бензина, а также увеличить срок службы дорогостоящих платиновых катализаторов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Иванчиной Э.Д. за руководство научной работой, за ценные осуждения и замечания.

- [1] Баннов П.Г., Процессы переработки нефти, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 224 с., **2000**
- [2] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Костенко А.В., Юрьев Е.М., Бесков В.С., Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья, *Катализ в промышленности*, № 6, стр. 41-46, **2008**

Синтез фотокатализаторов на основе оксидов титана, цинка и меди для выделения водорода при разложении органических соединений в воде

Фахрутдинова Е.Д., Шабалина А.В., Баталова В.Н., Мокроусов Г.М.

Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

elenli@sibmail.com

Выделение водорода в ходе фотокаталитического разложения небольших количество органических веществ воде на гетерогенных катализаторах является достаточно интенсивно разрабатываемой исследований ученых по всему миру. Привлекательным представляется использование растворов органических примесей в качестве альтернативного источника энергии, а также возможность решения проблем, связанных с экологическим и энергетическим кризисами. Очень часто в качестве фотокатализатора используют оксид титана. Его широкое применение обуславливается его высокой фотоактивностью, нетоксичной природой, химической стабильностью и относительно дешевой стоимостью [1]. Однако TiO₂ эффективно работает только в области ультрафиолетового излучения ($\lambda < 380$) [2]. Солнечный свет содержит около 4% ультрафиолета, а использование ультрафиолетовых ламп значительно повышает стоимость очистки. настоящее время большой представляют фотокатализаторы, работающие в видимой области спектра ($\lambda > 420$). Для расширения спектральной области работы катализатора в его состав вводятся различные добавки: CuO, Fe₂O₃, ZnO, SnO₂, CdS, ZnS [1, 2].

Нами были синтезированы несколько видов катализаторов, на основе TiO_2 и ZnO. Оксид меди был нанесен на поверхность порошков данных оксидов методом химического осаждения. Также был приготовлен катализатор на основе окисленной высокопористой ячеистой меди [3], с нанесением TiO_2 .

С полученными материалами были проведены предварительные исследования на фотокаталитическую активность с возможностью выделения водорода. В качестве органических компонентов использовали уксусная и муравьиная кислоты. По литературным данным эти органические кислоты способны фотокаталитически разлагаться с выделением водорода

[4]. Исследование состава газов велось с помощью газового хроматографа (Cristall 5000-1). Источник излучения – ртутная лампа (ДРЛ 250В).

Результаты исследований показали, что в среде уксусной кислоты в условиях эксперимента не происходит выделения водорода, однако в продуктах фотокатализа были найдены метан, этан (в небольших количествах), а также кислород и диоксид углерода. В среде муравьиной кислоты происходит выделение водорода, кислорода, а также диоксида углерода. Это свидетельствует о том, что данные катализаторы обладают активностью в процессе фоторазложения органических веществ в воде с целью получения водорода.

Благодарности

Работа выполняется при частичной финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК № 14.740.11.1101.

- [1] Xu C., Cao L., et al, Preperation of ZnO/Cu₂O compound photocatalyst and application in treating organic dyes, *Journal* of Hazardous Material, vol. 176, no. 1-3, pp. 807-813, 2009
- [2] Xia H., Zhuang H., et al, Photocatalytic degradation of Acid Blue 62 over CuO-SnO2 nanocomposite photocatalytic under simulated sunlight, Journal of Environmental Sciences, vol. 19, no. 9, pp. 1141-1145, 2007
- [3] Научные и технологические основы получения высокопористых ячеистых металлов и сплавов, Под ред. В.Н. Анциферова, Пермь: Перм. гос. техн. ун-т, стр. 19-34, 1997
- [4] Zheng X.-J., Wei L.-F., et al, Reserch on photocatalytic H2 production from acetic acid solution by Pt/TiO2 nanoparticles under UV irradiation, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 34, no. 22, pp. 9033-9041, 2009

Оценка потенциального выхода углеводородных продуктов в GTL-процессах

Федяева И.М., Новиков А.А.

ФГБОУ ВПО «Югорский государственный университет», г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

i_fedyaeva@ugrasu.ru, a_novikov@ugrasu.ru

В настоящее время нефть является основным источником сырья для производства моторных топлив, масел и для химического синтеза. Извлекаемые запасы нефти и ее добыча постепенно сокращаются, а потребности продуктах нефтепереработки требования экологические К ним нефтедобычи возрастают. В связи с этим возникает необходимость базы В расширении сырьевой Дополнительными источниками углеводородного химического сырья могут быть природный и попутный нефтяной газ (ПНГ), твердые горючие ископаемые. Особый научный и практический интерес, который тесно связан с политикой государства, вызывает переработка (утилизация) ПНГ.

В результате переработки ПНГ возможно получение ценных углеводородных продуктов. Однако, компонентный состав газа может меняться в зависимости от давления в залежи, типа нефти и условий ее стабилизации. Непостоянство состава и количества извлекаемого ПНГ составляет существенную проблему для его химической переработки.

Процесс производства синтетического жидкого топлива, известный как синтез Фишера-Тропша (ФТ) хорошо изучен и внедрен в производство в разных странах мира. Однако он имеет ряд серьезных недостатков и ограничений, среди которых высокая капиталоемкость и длительный срок окупаемости.

Основные стадии GTL-процесса (gas to liquid – «газ в жидкость») включают производство синтез-газа и синтез Фишера-Тропша. В качестве сырья для производства синтез-газа используют природный газ и ПНГ.

Для выработки технико-экономических и проектных решений необходима оперативная количественная оценка потенциального выхода продуктов при переработке ПНГ в условиях меняющейся нагрузки по сырью и его составу. Для расчета потенциального выхода продуктов этой технологии можно воспользоваться методами стехиометрических и термодинамических расчетов химических процессов.

В качестве объекта исследования использовался ПНГ различных нефтяных месторождений, находящихся на территории ХМАО-Югры и рассчитанные на этой основе типовые составы «сухого», «среднего» и «жирного» ПНГ

с содержанием метана $\sim 85,0; \sim 70,0$ и $\sim 58,0$ об.% соответственно.

Первая стадия процесса GTL заключается в конверсии углеводородов в синтез-газ. Наибольшее распространение в промышленности получили паровая, парокислородная конверсии и ряд комбинированных схем [1]. Целесообразность применения той или иной схемы конверсии для конкретного производства диктуется прежде всего оптимальным соотношением H_2/CO в получаемом синтез-газе.

Стехиометрия GTL. Для Φ Т-синтеза оптимальное соотношение H_2/CO определяется планируемым составом углеводородных продуктов синтеза и интенсивностью сопутствующей реакции конверсии CO в CO₂. Процесс протекает по следующим стехиометрическими уравнениям:

$$m \text{ CO} + (2m+1) \text{ H}_2 = \text{C}_m \text{H}_{2m+2} + m \text{ H}_2 \text{O},$$
 (1)

$$2m \text{ CO} + (m+1) \text{ H}_2 = \text{C}_m \text{H}_{2m+2} + m \text{ CO}_2,$$
 (2)

(1) – для Ni-, Co-катализаторов, (2) – для Fe-катализаторов. Получение синтез-газа с оптимальным для Φ T-синтеза соотношением H_2 /CO можно осуществлять, меняя тип и условия конверсии Π H Γ .

Общее стехиометрическое уравнение парокислородной конверсии углеводорода C_nH_{2n+2} :

$$C_nH_{2n+2} + 0,5(n-k) O_2 + k H_2O = n CO + (n+1+k) H_2.$$
 (3) $k = 0$ – кислородная конверсия, $H_2/CO = (n+1)/n$,

 $k = n - \text{паровая конверсия, } H_2/CO = (2n+1)/n,$

0 < k < n — парокислородная конверсия, $H_2/CO = (n+k+1)/n$.

Термодинамика конверсии углеводородов. Процесс включает следующие основные реакции:

$$C_m H_{2m+2} + m H_2 O = m CO + (2m+1) H_2,$$
 (4)

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2,$$
 (5)

$$O_2 + 2 H_2 = 2 H_2 O.$$
 (6)

Равновесный состав реакционной смеси, в которую входит и остаточный метан, зависит от состава исходной смеси, температуры и давления в системе.

В расчете термодинамического равновесия в качестве независимых принимались реакции конверсии метана (4, m=1) и (5). При добавлении кислорода принимается, что он полностью реагирует с водородом по реакции (6) с образованием водяного пара. Реакции (4) конверсии углеводородов с числом атомов углерода в молекуле m>1 необратимы [2].

При известной зависимости констант равновесия реакций (4, m=1) и (5) от температуры расчет равновесного состава сводится к подбору равновесных долей $\mathrm{CH_4}$ и CO , вступивших, соответственно, в реакции (4, m=1) и (5).

Стехиометрия ФТ-синтеза рассчитывалась по уравнениям (1) — с образованием воды, (2) — с образованием CO_2 и, что более приближено к реальным условиям, по уравнению (1) с учетом равновесия реакции «водяного газа» (5) и с вводом коэффициента «недостижения» стехиометрического выхода углеводородов в Φ T-синтезе ($k \approx 0.7$ -0.9).

Совместный термодинамический анализ парокислородной конверсии ПНГ различного состава и стехиометрического расчета Φ Т-синтеза позволил получить оценки выхода углеводородных продуктов по технологии GTL. Для каждого типового состава ПНГ были подобраны оптимальные соотношения компонентов H_2O и O_2 в парокислородной конверсии по критерию достижения необходимого соотношения H_7/CO .

Результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Условия парокислородной конверсии ПНГ: давление — 20 ат, температура — 900°С. Условия ФТ-синтеза: давление 10 ат, температура 200°С, углеводородный продукт — фракция дизельного топлива C_{11} - C_{18} со средним числом атомов углерода n=14,5; требуемое стехиометрическое соотношение H_2 /СО = 2,07, коэффициент «недостижения» стехиометрического выхода углеводородов в ФТ-синтезе k=0,9.

Таблица 1. Оптимальные условия парокислородной конверсии ПНГ различного состава ($H_2/CO = 2,07$).

Типовой ПНГ (СН ₄ , об.%)	плотность, кг/м ³	Оптимальное соотношение кмоль/кмоль ПНГ		
(C114, 00.70)	KI / M	H_2O	O_2	
100,0	0,714	0,19	0,70	
85,1	0,931	0,57	0,71	
77,5	1,013	0,71	0,70	
70,0	1,095	0,85	0,68	
64,0	1,159	0,97	0,70	
58,1	1,222	1,08	0,69	

Из расчетов следует, что при повышении средней молекулярной массы углеводородов в составе ПНГ растет оптимальное количество H_2O , необходимое для получения синтез-газа заданного соотношения H_2/CO , однако количество кислорода, необходимого для «связывания»

избыточного водорода по реакции (6), остается практически постоянным: ~ 0,7.

Таблица 2. Предельный выход углеводородного продукта Φ Т-синтеза - фракции дизельного топлива C_{11} - C_{18} (n=14.5).

 The sum of the sum of					
Типовой	Выход УВ синтеза ФТ, кг/м 3 ПНГ				
ПНГ (СН ₄ , об.%)	по реакции (1)	по реакции (2)	(1), с учетом равновесия (5)		
100,0	0,435	0,218	0,392		
85,1	0,568	0,284	0,512		
77,5	0,620	0,310	0,558		
70,0	0,671	0,336	0,604		
64,0	0,712	0,356	0,641		
58,1	0,751	0,376	0,676		

Согласно данным таблицы 2, из синтез-газа с соотношением $H_2/CO=2,07$, полученного из ПНГ различного состава и оптимальных количествах H_2O и O_2 , можно получить от 0,390 до 0,680 кг углеводородов на 1 м³ ПНГ. Соотношение [кг УВ/кг ПНГ] меняется в более узких пределах, составляя 0,550 для «сухого» и 0,553 – для «жирного» ПНГ.

Расчетные характеристики процесса GTL переработки ПНГ различного состава хорошо согласуются с данными, приведенными в [2, 3].

Реальный выход жидких углеводородов может быть меньше расчетного на 20-30% вследствие недостижения предельного выхода продуктов и низкой селективности ФТ-синтеза.

Полученные результаты могут служить основой для выработки технико-экономических и проектных решений, связанных с выбором методов утилизации ПНГ различного состава. Дополнительными параметрами интенсификации процесса GTL являются конструкции реакторов, компоновка технологических схем и условия конверсии ПНГ и ФТ-синтеза, оптимизация которых проводится с использованием моделей более высокого уровня, учитывающих макрокинетику процессов и гидродинамику потоков.

- [1] Мещеряков Г.В., Комиссаров Ю.А., Конверсия природного газа для совместных производств метанол-водород, метанол-аммиак, *Вестник МИТХТ*, т. 6, №4, стр. 72-76, **2011**
- [2] Лейбуш А.Г., Семенов В.П. и др. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов, М.: Химия, 288 с., **1971**
- [3] Фальбе Ю. Химические вещества из угля, М.: Химия, 616 с., 1980

Влияние условий приготовления на активность молибденсодержащих катализаторов метатезиса пропилена

Гордеев А.В., Гордеева О.С., Крейкер А.А., Павлицкий Н.О., Мерк А.А., Князев А.С.

1 Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина 36

chemboy2009@yandex.ru

Реакция метатезиса олефинов [1] представляет собой реакцию обмена: при взаимодействии двух молекул олефинов происходит перераспределение алкилиденовых фрагментов в исходных молекулах с образованием новых непредельных соединений:

$$A = A + B = B \leftrightarrow A = B + A = B$$

Метатезис пропилена – первый промышленный процесс [2], основанный на реакции метатезиса. Он был разработан корпорацией Philips Petroleum Co., США. С 1966 по 1972 год промышленная реакция проводилась с целью получения этилена и бутена-2 из пропилена, а с изменением экономической обстановки с 1972 года направление процесса изменили на получение пропилена. Лицензия на использование процесса была продана компании ABB Lummus Global. Процесс получил название «Olefin conversion technology». Реакция протекает по схеме:

$$2H_2C = C\overline{H} - CH_3 \leftrightarrow H_2C = CH_2 + H_3C - CH = CH - CH_3$$

По данным [3] в настоящее время с помощью реакции метатезиса бутена-2 и этилена предприятия компаний BASF FINA Petrocemicals, Mitsui Chemicals, PCS (Petrochemical Corporation of Singapore) и Nippon Petrocemicals производят более 1 000 000 т/год пропилена.

настоящей работе представлены результаты приготовления исследования влияния условий которые представляют собой катализаторов, молибдена (VI), нанесенный на алюмоуглеродный сорбент, на их активность в процессе метатезиса пропилена. Были исследованы молибденсодержащие катализаторы, приготовленные методом химического осаждения из водного раствора парамолибдата аммония при варьировании рН от 2 до 9. Расчетное содержание активного компонента составило 10 мас. %. Исследования полученных катализаторов проводились растровой электронной микроскопии энергодисперсионным микроанализом (РЭМ ЭДС) на микроскопе Tescan Vega 2, оборудованном детектором рентгеновского излучения Oxford Instruments INCA X-act. Измерение удельной поверхности распределения пор по размерам проводилось методами БЭТ и ВЈН-Desorption по низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота на приборе Tristar 3020.

Методом РЭМ ЭДС в обратноотраженных электронах показано, что пропитка носителя – алюмоуглеродного сорбента – раствором соли парамолибдата аммония при

рН \approx 2 приводит к равномерному распределению активного компонента по поверхности носителя (рис. 1). При этом активный компонент не образует на поверхности носителя отдельной фазы, как это происходит при нейтральном и щелочном значении рН раствора соли. Так, в точках «спектр 1» — «спектр 5» было установлено, что содержание активного элемента — оксида молибдена составляет в среднем 8,5%.

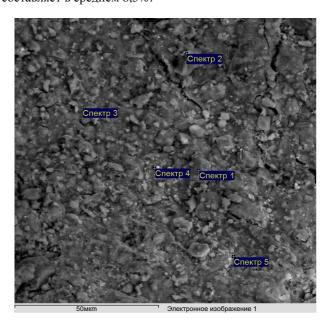


Рис. 1. Микрофотография поверхности катализатора, приготовленного при р $H\approx 2$.

Для сравнения, снимок в обратноотраженных электронах катализатора MoO_3 , приготовленного при $pH\approx8$, (рис. 2) показывает наличие довольно крупных частиц оксида молибдена на поверхности носителя, при этом в точке «спектр 1» содержание молибдена составляет 30,3%, в точке «спектр 2» – 3,6%, а в точке «спектр 3» – 8,8%.

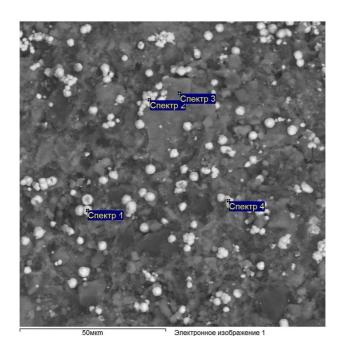


Рис. 2. Микрофотография поверхности катализатора, приготовленного при рН \approx 8.

Из характера распределения пор по размерам (рис. 3) видно, что при пропитке алюмоуглеродного носителя раствором соли со значением рН≈2 локализация активного компонента происходит преимущественно в микропорах и мезопорах с размером до 4 нм. В ходе протекания процесса метатезиса происходит разложение пропилена, этилена и каталитических систем с бутена на поверхности углерода, образованием который дезактивирует катализатор. Пропитка при рН≈2 позволяет снизить углеотложения в порах, что сохраняет каталитическую активность до 7 часов (в отличие от прочих систем, которые сохраняют активность 3-4 часа).

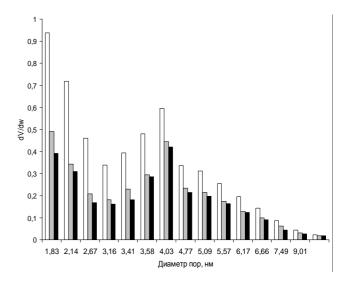


Рис. 3. Распределение пор по размерам для катализатора, приготовленного при рН≈2: белый — носитель, серый — катализатор до реакции; черный — катализатор после реакции.

Исследование каталитической активности катализаторов метатезиса, полученных пропиткой носителя раствором солей с $pH\approx2$, $pH\approx6.2$ и $pH\approx9$, показали, что распределение активного компонента по поверхности катализатора существенным образом влияет на активность данных катализаторов в процессе метатезиса пропилена в этилен и бутен. Активность каталитических систем, приготовленных при $pH\approx2$, превосходит остальные на 5-10%, а углеотложение в меньшей степени блокирует поры.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 год (госконтракт № 02.740.11.0823).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Кашковский В.И., Григорьев А.А., Метатезис олефинов катализаторы, механизм, кинетика, *Катализ и нефтехимия*, № 14, стр. 11-21, **2006**
- [2] Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 213, pp. 39-45, 2004
- [3] Calderon N., The Olefin Metathesis Reaction, *Accounts of Chemical Research*, vol. 5, pp.127-132, **1972**

Изомеризация прямогонной нафты на ионной жидкости

Ибрагимов 1 А.А., Ахметов 2 А.В., Шириязданов 1 Р.Р., Давлетшин 1 А.Р., Рахимов 2 М.Н., Ахметов 2 А.Ф.

 1 ООО «Объединенный центр развития ТЭК», г. Уфа, 450130, ул. Софьи Перовской, 50 2 ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, 450062, ул. Космонавтов, 1

Petrol1988@list.ru

Изомеризация линейных составе алканов прямогонной бензиновой фракции нк -85°C позволяет проблему повышения октанового экологически чистого компонента современных бензинов. Существующие на рынке промышленные катализаторы обеспечивают протекания процесса изомеризации в области высоких и средних температур [1], однако, с целью повышения селективности по разветвленным алканам и снижения затрат на реализацию процесса, необхолимо создание каталитических систем, позволяющих проводить процесс при более низких температурах. Одним из таких вариантов является использование суперкислотных ионных жидкостей.

Разработка технологии изомеризации на ионной жидкости, в частности на основе хлоридов алюминия, является перспективной задачей ввиду ряда преимуществ, которыми они обладают в сравнении с традиционными катализаторами нефтепереработки.

Экспериментальная часть

Ограниченность использования ионных жидкостей в промышленности связана, прежде всего, с их высокой стоимостью. В связи с этим, авторами была поставлена цель по дизайну перспективной ионной жидкости для процесса изомеризации, обладающей невысокой стоимостью. В ходе работы была синтезирована ионная жидкость на основе комплекса хлорида алюминия и хлоридов трет-алкиламинов.

Изомеризацию прямогонной нафты проводили с вовлечением углеводородов фракции C_7 ввиду отсутствия ее квалифицированной переработки на современных НПЗ.

Изомеризацию алканов проводили в интервале давлений 0,1-1,5 МПа, температуру процесса варьировали в пределах от 0 до 100° С. В ходе исследований рассматривалось влияние соединений, активирующих ионную жидкость, на основе солей меди (Cu(NO₃)₂, CuSO₄, CuBr₂ и другие).

Результаты и их обсуждение

Был проведен анализ вероятностного механизма протекания реакции изомеризации нафты на ионных

жидкостях, с учетом побочных реакций: крекинга, диспропорционирования и др.

Нами было выявлено положительное влияние комплексов на основе меди, образующихся в системе, как деактиваторов побочных реакций диспропорционирования и крекинга.

Синтезированная ионная жидкость проявляла высокую активность в серии из 30 экспериментов.

Выводы

Полученный нами изомеризат имел октановое число на 20 пунктов выше по исследовательскому методу по сравнении с исходным сырьем.

Установлено, что комплексы меди эффективно катализируют целевые реакции, тем самым, снижая время проведения процесса, что положительно влияет на производительность установки в целом.

Если принять во внимание тот факт, что изомеризация активно протекает уже при комнатной температуре с высокой степенью превращения при отсутствии давления водорода, а также возможность ее рециркуляции и доступность на Российском рынке компонентов ИЖ, то можно с уверенностью говорить об эффективной технологии, альтернативной традиционным процессам изомеризации на гетерогенных катализаторах.

Благодарности

Авторы выражают благодарность зав. кафедры "Нефтехимия и химическая технология" проф. Рахимову М.Н. и зав. кафедры "Технология нефти и газа" проф. Ахметову А.Ф. за ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Объединенного центра развития ТЭК.

Цитируемая литература

[1] Ясакова Е.А., Ситдикова А.В., Тенденция развития изомеризации в России и за рубежом, *Нефтегазовое дело*, **2010**

Гетерогенный катализ в реакциях заместительного гидрогенолиза

Компаниец И. И., Лобанова А.А., Лапина Ю.Т., Роготовская Н. В.

ОАО «Федеральный Научно-Производственный Центр «Алтай», г. Бийск, Алтайский край, ул. Социалистическая, 1

e-mail: post@frpc.secna.ru

Промышленный синтез перспективного высокоэнергетического продукта 2,4,6,8,10,12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}]додекана (ГАВ, СL-20) включает две последовательные стадии заместительного гидрогенолиза гексабензилгексаазаизовюрцитана (ГБ), проходящие в присутствии гетерогенного катализатора:

В качестве катализатора используют 6% палладий на сибуните (6% Рd/С). Первая стадия завершается образованием дибензилтетраацетилгексаазаизовюрцитана (ДБ). На второй стадии ДБ гидрируют в среде муравьиной кислоты, получая диформилтетраацетилгексаазаизовюрцитан (ДФ). Установлено, что оптимальными условиями для проведения первой стадии являются: давление водорода 4-4,5 атм, температура 20-50°C, продолжительность 6-12 часов [1]. Оптимальное поглощение водорода составляет 120% стехиометрически требуемого.

Вторую стадию проводят в растворах низших органических кислот в присутствии катализатора с первой стадии получения ДБ. При проведении процесса гидрирования в среде 80-95% муравьиной кислоты протекает формилирование вторичных аминогрупп с образованием ДФ (выход 82-86%).

Основной проблемой при проведении этого процесса является дезактивация катализатора, отработанного в первом же двухстадийном цикле. Отработанный катализатор в промышленных условиях подвергают полной переработке, которая является трудоемким и энергозатратным процессом [2].

В связи с высокой стоимостью катализатора разработка методов его многократного применения является одной из важных задач, направленной на снижение себестоимости конечного продукта. Для решения этой проблемы в лабораторных условиях разработан способ применения отработанного катализатора (ОК) в повторных процессах гидрирования ГБ и ДБ без переработки, который позволяет провести данные процессы с высоким выходом конечных продуктов [3]. При этом использование отработанного катализатора не влияет на качество и количество продукта ГАВ.

Метод регенерации заключается в последовательном применении катализатора в процессах получения ДБ и ДФ. По завершению одного цикла использования ОК подвергают промывке содовым раствором и возвращают в повторный процесс. Во втором и последующих циклах используют двойную загрузку ОК. Результаты показали, что увеличение загрузки ОК приводит к значительному увеличению скорости поглощения водорода и позволяет сохранить выход продуктов гидрирования на необходимом уровне. В лабораторных условиях данный метод позволил провести четыре последовательных цикла получения ДФ.

В связи с этим, была проведена проверка данного способа во втором цикле гидрирования ГБ в условиях опытно-промышленного производства. Результаты гидрирования ГБ представлены в таблице 1. Для сравнения представлены данные опыта 1, проведенного на свежем катализаторе.

Таблица 1. Результаты гидрирования ГБ

исинда 1. 1 соупьтаты гидрирования 1 в						
Показатели	оп. 1	оп. 2	оп. 3	оп. 4		
Загрузка						
катализатора в	2,3*	4,61**	4.6**	4.6**		
расчете на 10 кг ГБ,	2,3	7,01	7,0	7,0		
кг (влажный)						
Выход ДБ, %	78,7	87,5	75,5	60		

Примечание. * - использовался свежий катализатор; ** - использовался отработанный катализатор.

Дибензильные производные полученные с использованием ОК на стадии гидрогенолиза ГБ (оп. 2-4) в соответствии с технологией получения продукта ГАВ были объединены в одну партию для получения ДФ на следующей стадии гидрогенолиза.

Выход продукта ДФ на второй стадии заместительного гидрогенолиза составил 86,81%. В дальнейшем данный отработанный катализатор был протестирован в лабораторных условиях в следующих циклах. Результаты гидрирования Γ Б представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты тестирования отработанного катализатора в двойной загрузке в лабораторных условиях.

Показатели		Цикл работы		
Показатели	катализатора			
	3	4		
Загрузка катализатора в расчете на 80 г ГБ, г	17	17		
Поглощение водорода в первый час, %	92	72		
Поглощение водорода по окончании выдержки	120	90		

реакционной массы, атм		
Выход ДБ, %	75	40

В третьем цикле на второй стадии выход ДФ составил 70%, в четвертом формилирование было проводить не целесообразно. Таким образом, можно сделать вывод, что отработанный катализатор (6% Pd/C) после первого цикла гидрирования ГБ до ДФ в двойной загрузке может в производственных условиях отработать еще два цикла с удовлетворительным выходом. Для определения эффективности использования ОК в двойной загрузке в производственных условиях в двух последующих циклах требуется провести дополнительные исследования на опытно-промышленной установке.

Цитируемая литература

 Лапина Ю.Т., Компаниец И.И., Лобанова А.А., Архиреева Н.В., Проблемы регенерации катализаторов в процессах гидрогенолиза производных гексаазаизо-вюрцитана, Тезисы докладов Научно-

- технической конференции «Синтез и разработка технологии компонентов высокоэнергетических составов и химических продуктов гражданского применения», г. Бийск, 17-18 июня 2010 г. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, стр. 28, **2010**
- [2] Лапина Ю.Т., Компаниец И.И., Лобанова А.А., Архиреева Н.В., Проблемы применения палладиевых катализаторов в гидрогенолизе полициклических аминов, Сборник трудов Всероссийской научно-технической конференции «Успехи в специальной химии и химической технологии», посвященная 75-летию основания Инженерного химикотехнологического факультета РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва 10-11 июня 2010 г, стр. 77, 2010
- [3] Компаниец И. И., Лапина Ю. Т., Коскин А.П., Проблемы применения катализатора гидрирования в процессе синтеза СL-20, Тезисы Всероссийской научно-технической конференции молодых учёных и специалистов имени члена-корреспондента РАН Кривошеева Н.А. и члена-корреспондента АН СССР Венгерского В.В., г. Дзержинский 2008 г, стр. 12, 2008

Получение компонентов моторного топлива из мазута усинской нефти

Козлов В.В., Восмериков А.В.

Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, 634021, Томск, проспект Академический, 4

kvv@ipc.tsc.ru

Нарастающий дефицит ископаемого углеводородного сырья приводит к необходимости углубления переработки нефти. Это означает, что полученные при перегонке нефти мазут и гудрон будут использоваться в производстве моторных топлив, а не в качестве котельного топлива и дорожных материалов.

Вовлечение в переработку тяжелых нефтей влечет за собой необходимость разработки новых нетрадиционных технологий переработки ее компонентов.

В настоящей работе изучен процесс каталитического крекинга мазута тяжелой нефти Усинского месторождения на мезо- и широкопористых цеолитах типа ZSM-5, β , Y, M.

Изучение продуктов крекинга мазута проводилось методом термогравиметрического анализа и газовой хроматографии. Установлены оптимальные условия и продолжительность процесса каталитического крекинга, определено оптимальное содержание катализатора в реакционной смеси.

На рис. 1 приведен фазовый состав продуктов термолиза мазута усинской нефти.

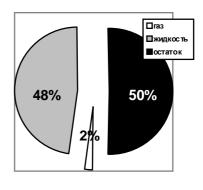


Рис. 1. Фазовый состав продуктов термического крекинга мазута усинской нефти.

Показано, что тип цеолита в качестве катализатора оказывает существенное влияние на выход и распределение продуктов крекинга, определен состав бензиновой фракции. Ниже приведен групповой состав бензиновой фракции продукта термокрекинга и каталитического крекинга с β -цеолитом (рис. 2).

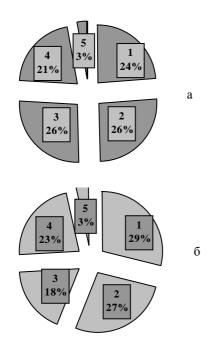


Рис. 2. Состав продуктов термокрекинга (а) и каталитического крекинга с 10 мас.% β-цеолита (б) мазута усинской нефти: 1 – алканы, 2 – изоалканы, 3 – ароматика, 4 – нафтены, 5 – олефины.

Показана возможность получения из мазута усинской нефти до 20 мас.% бензиновой фракции с октановым числом не ниже 82 пунктов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Савельеву В.В. за ценные обсуждения и замечания.

Сравнение изменений группового состава дизельного топлива в процессах гидроочистки и окислительного обессеривания

Кривцов Е.Б., Головко А.К.

Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, 634055, г. Томск, пр. Академический, 4

john@ipc.tsc.ru

Главным промышленным процессом, направленным на удаление является каталитическое гидрообессеривание. Однако все более ужесточающиеся экологические требования к бензинам и дизельным топливам [1] диктуют необходимость увеличения капитальных и эксплуатационных затрат на производство топлив с низким содержанием серы. В основном, на производство затрат обусловлено увеличением парциального давления водорода в системе и снижением производительности установок. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск нетрадиционных методов удаления нефтепереработке. Один ИЗ таких окислительное обессеривание. В этом процессе сернистые соединения окисляются в сульфоны и сульфоксиды, которые можно впоследствии легко удалить обычными методами разделения, так как их свойства существенно

отличаются от свойств углеводородов, которые составляют основу нефтяных топлив.

работы сравнение изменений углеводородов (УВ) и сернистых соединений (СС) дизельной фракции окислительного В процессах обессеривания (комбинация окисления смесью пероксида и муравьиной кислоты с последующей адсорбционной очисткой на силикагеле марки АСК) и гидроочистки, рассмотрение возможности комбинирования этих процессов.

Фракцию окисляли смесью пероксида водорода и муравьиной кислоты в реакторе периодического действия с перемешиванием (2100 об/мин) при температуре 35°С. Время окисления составляло 1 час. Полученные в результате окисления полярные продукты удалялись методом адсорбции на силикагеле марки АСК, отношение массы образца к массе сорбента было 3:1.

Каталитическую гидроочистку проводили лабораторной установке, представляющей проточную систему с испарителем, реактором, на специальную металлическую сетку которого помещен неподвижный слой катализатора (PK-442 холодильником и приемником гидрогенизата. Объем загружаемого для испытаний катализатора можно варьировать: максимальная загрузка составляет 10 см³, размер частиц образца – 0,25-0,50 мм. Температура процесса равнялась 390°C, объемная скорость подачи сырья – 15 мл/ч, давление – 40 атм, соотношение водород:сырье составляло 400:1.

Окислительное обессеривание (комбинация процесса окисления дизельной фракции смесью пероксида водорода с муравьиной кислотой и последующей адсорбционной очистки) позволяет снизить в продуктах содержание серы с 1,19 мас.% в исходной фракции до 0.089 мас.% (табл. 1). Гидроочистка оказалась эффективности сопоставимой ПО c процессом окислительного обессеривания - содержание серы падает до значения 0,091 мас.% Столь близкий результат по остаточному содержанию серы свидетельствует об удалении из состава сырья одинаковых групп сернистых соединений. Однако устойчивые СС, остающиеся после обычной гидроочистки, все еще присутствуют в существенном количестве (порядка 0,1 мас.%) фракции. дизельной Эти стабильные соединения основном относятся замещенным В алкилдибензотиофенам (алкилДБТ) [2] типа 4,6диметилдибензотиофена (4,6-ДМДБТ).

Таблица 1. Содержание S_o в продуктах очистки, мас.%.

Фракция	So	Степень удаления S_o , %
Исходная	1,19	
После гидроочистки	0,091	95,0
После окисления, адсорбции	0,089	95,5
После окисления, гидроочистки	0,048	95,9
После гидроочистки, окисления, адсорбции	0,044	96,3
После окисления, адсорбции, гидроочистки	0,042	96,5

Таблица 2. Содержание серы в остаточных сернистых соединениях.

	Содержание S, мас.%						
Фракция	С2-БТ,	С3-БТ,	С4-БТ,	ДБТ	Метил-	Диметил-	
	всего	всего	всего	ды	ДБТ, всего	ДБТ, всего	
Исходная	0,0667	0,2076	0,1906	0,0518	0,1375	0,1063	
После окисления, адсорбции	0,0011	0,0055	0,0038	0,0061	0,0195	0,0500	
После гидроочистки	0,0009	0,0026	0,0013	0,0010	0,0117	0,0656	
После окисления, гидроочистки	0,0006	0,0026	0,0003	0,0005	0,0110	0,0280	
После окисления, адсорбции, гидроочистки	0,0007	0,0024	0,0002	0,0004	0,0108	0,0256	
После гидроочистки, окисления, адсорбции	0,0006	0,0023	0,0001	0,0002	0,0109	0,0243	

Далее был проведен ряд экспериментов по сочетанию процесса окислительного обессеривания и гидроочистки. Комбинация окислительного обессеривания и гидроочистки позволяет снизить остаточное содержание серы дополнительно на 40-50%, до значений 0,042 мас.%.

Полученные образцы фракций были исследованы методом ГЖХ с применением селективного на сернистые соединения пламенно-фотометрического детектора. Исходная фракция содержит широкий набор СС сульфиды, гомологи бензо- и дибензотиофенов (рис. 1). Продукты, полученные после различных вариантов обессеривания, содержат в своем составе ограниченный набор соединений - это, в основном, гомологи бензо- и дибензотиофенов. Причем, если в исходной фракции на долю БТ приходилось 41% серы, а ДБТ – не более 26%, то в продуктах очистки доля дибензотиофеновой серы возрастает до 82-87% (табл. 2). Наиболее устойчивыми в обоих процессах соединениями являются 4-метилДБТ и 4,6-диметилДБТ.

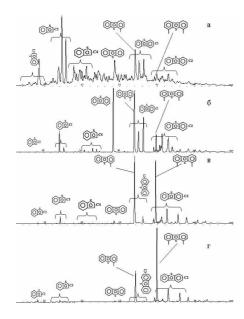


Рис. 1. Хроматограммы образцов, полученные с применением пламенно-фотометрического детектора: а – исходная фракция; б – продукты окислительного обессеривания; в – продукты гидроочистки; г – продукты комбинации окислительного обессеривания и гидроочистки.

Установлено, что с увеличением количества и размеров алкильных заместителей степень удаления сероароматических соединений падает. Дибензотиофеновые производные удаляются значительно хуже гомологов бензотиофена. Сравнение процессов гидроочистки и окислительного обессеривания показало, что гидроочистка в большей степени затрагивает биароматические СС — бензотиофены (остаточное их содержание не превышает 1% от начального количества, более 2% после окислительного обессеривания).

Содержание диметилдибензотиофенов молекул, наиболее **устойчивых** обычных процессах гидрооблагораживания, удалось снизить на 40-50%. Комбинация процессов окислительного обессеривания и гидроочистки (табл. 2, фракция после гидроочистки) приводит к дополнительному увеличению степени удаления серы (содержание серы в продуктах падает до уровня 0,04-0,05 мас.%). Это вызвано, прежде всего, удалением диметилдибензотиофеновых соединений. При этом достаточно предварительно окислить дизельную фракцию и полученные продукты подвергнуть процессу гидроочистки, чтобы добиться значительного положительного эффекта. Процесс окисления переводит большую часть СС в сульфоны (частично в сульфоксиды, так как окислитель брался в избытке), которые значительно легче гидрируются, чем их неокисленные формы. Адсорбция полярных продуктов перед процессом гидроочистки (табл. 2, предпоследний образец), как и вариант с доочисткой продуктов гидрооблагораживания дизельной фракции окислительного методом обессеривания (табл. 2, последний образец), приводит к потери части молекул сырья и не дает ощутимого прироста степени удаления серы.

Показано, что комбинация окисления дизельной фракции смесью H_2O_2 и HCOOH с последующей адсорбцией позволяет удалить до 96% серы, не уступая по эффективности процессу гидроочистки. Анализ СС исходной фракции и продуктов обессеривания показал, что такие соединения, подобные 4-метилДБТ и 4,6-диметилДБТ, устойчивы как в процессах гидроочистки, так и в процессе окислительного обессеривания. Установлено, что путем предварительного окисления дизельной фракции с последующей гидроочисткой можно значительно увеличить (более чем на 50%) степень удаления этих соединений, в сравнении с использованием каждого способа в отдельности.

Цитируемая литература

 Babich I.V., Moulijn J.A., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel*, vol. 82, no. 6, pp. 607-631, 2003 [2] Meille V., Schulz E., Lemire M. Vrinat K, Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Mechanism, *Journal of Catalysis*, vol. 170, pp. 29-36, 1997

Увеличение срока службы промышленного катализатора селективного гидрирования ацетилена

Назаров¹ М.В., Ильясов¹ И.Р., Герасимова¹ А.В., Ламберов¹ А.А.

 1 Химический институт им. А.М. Бутлерова, ФГАОУ ВПО "Казанский (Приволжский) федеральный университет", Казань, 420008, ул. Кремлевская, 18

humic-acid@mail.ru

Селективное гидрирование примесей (ацетилена) в этан-этиленовых смесях осуществляют в присутствии промотированных алюмопалладиевых катализаторов, активность селективность которых определяются свойствами реакции. нанесенных условиями Наиглавнейшей причиной снижения активности катализатора является зауглероживание его поверхности, вызываемое реакциями олигомеризации, протекающими параллельно реакциям гидрирования.

Зауглероживание является обратимым процессом — жидкие и твёрдые углеводородные отложения удаляются в ходе промежуточной регенерации, используя отмывку и/или окислительный отжиг. Однако каждый последующий межрегенерационный период работы катализатора короче предыдущего, что свидетельствует о протекании ряда процессов, приводящих к ускоренной необратимой дезактивации катализатора.

Поэтому целью настоящей работы являлось увеличение срока службы и межрегенерационного периода работы катализатора селективного гидрирования ацетилена путём выявления причин и механизма его дезактивации.

В холе ИК-спектроскопического исследования кислотно-основных свойств поверхности алюмооксидного носителя было выявлено, что в процессе эксплуатации катализатора уменьшаются общая гидроксилирования поверхности И концентрация бренстедовских кислотных центров с 0,75 до 0,31-0,34 $MKMOЛЬ/M^2$. Усиливается основность образнов что обусловлено накоплением катализатора. катализаторе катионов Na⁺ с 0,31 до 0,39-0,59 мас.%.

В катализаторе изменяются концентрация и сила льюисовских кислотных центров. В ИК-спектрах можно выделить четыре типа центров Льюиса, различающихся теплотой адсорбции СО. На фоне снижения общей льюисовской кислотности содержание слабых (L_1) центров практически не меняется, одновременно отмечается уменьшение количества центров средней силы (L_2) и появление дополнительных сильных (L_3) и очень

сильных (L4) центров. При сопоставлении результатов каталитических испытаний и данных льюисовской кислотности была установлена корреляция между селективностью и скоростью образования поверхностных С₄-углеводородов и количеством наиболее сильных центров. С увеличением суммарной концентрации L₃- и L₄-центров значительно возрастает скорость образования поверхностных углеводородных отложений из продуктов димеризации ацетилена. Следовательно, процессы олигомеризации катализируются льюисовскими кислотными центрами оксида алюминия с теплотой адсорбции СО 45-56 кДж/моль, а появляющиеся поверхности оксида алюминия фрагменты, обуславливающие сильную льюисовскую кислотность, определяют межрегенерационный период работы и его постепенное сокращение в процессе эксплуатации катализатора.

В процессе исследовательской работы выявлено, что слабые L₁-центры можно отнести к координационно- Al^{3+} ненасыщенным катионам окристаллизованном у-Al₂O₃. В качестве фрагментов, обуславливающих L_2 -центры, выступают микрокристаллиты слабоокристаллизованного γ -Al₂O₃, которые являются зародышами фазы оксида алюминия. Регидратация слабоокристаллизованного γ-Al₂O₃ ведет к уменьшению количества зародышей оксида алюминия и L₂-центров. Формирование микрокристаллического бемита способствует росту концентрации сильных L_3 центров и появлению очень сильных L4-центров в результате возникновения новых кристаллизационных связей между первичными частицами гидроксида в гидротермальных условиях регенерации. Некогерентная координация первичных частиц бемита по плоскости обогащенной гидроксильными сопровождается образованием водородных связей между поверхностными ОН-группами и мостиковыми Al-OH-Al группами. При этом отмечается пропорциональное увеличение суммарной концентрации L₃- и L₄-центров при почти двукратном повышении содержания бемита в катализаторе. Таким образом, фаза бемита может являться источником сильных льюисовских кислотных центров, участвующих в реакции олигомеризации и влияющих на дезактивацию катализатора.

Исследование методом масс-спектрометрии состава и природы твердых поверхностных отложений, образованных в условиях реального процесса, выявило определяющее влияние сильных льюисовских центров на формирование трудноудаляемых полиароматических

структурных фрагментов твердых углеводородных отложений, а слабых центров Льюиса — на образование линейных алифатических фрагментов, легко удаляемых при регенерации.

Негативное влияние паровой регенерации на состояние носителя может быть уменьшено применением катализаторов на основе фазовооднородных Al_2O_3 , а также усовершенствованием схемы промышленной паровоздушной окислительной регенерации.

Каталитическая очистка сбросовых газов производства глиоксаля

<u>Овчеренко А.А.¹</u>, Крейкер А.А.², Харламова Т.С.² Магаев О.В.²

¹Северский технологический институт, г. Северск ²Томский государственный университет, г. Томск

oaa_8801@mail.ru

окружающей среды загрязнений промышленными выбросами - одно требований, предъявляемых к современным химическим производствам. С этой целью создаются технологические процессы, которые обеспечивают очистку выхлопных газов от токсичных и экологически опасных веществ и, в свою очередь, экономически наиболее выгодными. К таким процессам относится каталитические способы нейтрализации сбросовых газов различных производств.

Синтез глиоксаля осуществляют преимущественно на серебросодержащих катализаторах парциальным окислением этиленгликоля [1]. Основными побочными газообразными продуктами являются СО, СО2, пары воды и формальдегида. Состав сбросовых газов напрямую зависит от режима протекания процесса синтеза глиоксаля. При соблюдении всех технологических режимов и условий синтеза, таких как температура, состав и удельная нагрузка исходных веществ на слой катализатора, сбросовые газы содержат 98-99 об.% азота, который является инертным разбавителем, и 1-2 об.% СО2 и воды. При повышении температуры в каталитическом слое, смене режимов синтеза, дезактивации катализатора и т.д. состав отходящих газов может измениться и включать продукты термического разложения глиоксаля и побочных газофазных реакций – формальдегид, СО, метан.

Наиболее активными катализаторами для низкотемпературного окисления СО и таких летучих органических соединений, как формальдегид, являются металлы платиновой группы, нанесенные на различные носители. При этом природа используемого носителя

может оказывать сильное влияние на состояние и размер частиц активного компонента, а также на адсорбцию исходных веществ и продуктов реакции [2, 3]. Основной недостаток таких катализаторов — высокая стоимость платиновых металлов. В этой связи в качестве перспективного направления создания катализаторов глубокого окисления рассматривается промотированние оксидами переходных металлов — марганца, ванадия и церия, или создание катализаторов на основе смешанных оксидов переходных металлов, например, MnO_x -CeO₂, MnO_x -CeO₂-Al₂O₃, Pt/V_2O_5 -TiO₂, Pt/TiO_2 , Pd/MnO_x -Al₂O₃, Pd/MnO_x -CeO₂-Al₂O₃ [4-6]. В случае смешанных оксидов сильное влияние на активность катализаторов может оказывать способ приготовления [6].

В представленной работе в качестве катализаторов полного окисления формальдегида исследован ряд полученных золь-гель методом систем на основе диоксида кремния в качестве носителя, отличающихся составом и природой активного компонента (табл. 1).

В качестве исходных соединений для синтеза катализаторов использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС), H_3PO_4 , H_2PtCl_6 , $Mn(NO_3)_2$, $Ce(NO_3)_3$. В качестве растворителя использовали водно-спиртовую смесь, в качестве катализатора гидролиза и поликонденсации – HNO_3 . Полученные образцы сушили при 50° С, затем прокаливали на воздухе при 500° С в течение 5 ч.

Морфологические и структурные характеристики материалов исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ и РФА.

Таблица 1. Состав и структурные характеристики образцов.

		Площадь	Средний
$N_{\underline{0}}$	Номинальный состав, мас.%	поверхнос	размер
		ти*, м ² /г	пор, нм

1	1% Pt/SiO ₂	353/309	2.6
2	0,5% Pt/30% P ₂ O ₅ /SiO ₂	20	27,6
3	18% MnO _x /SiO ₂	533/45	2,8
4	18% CeO _x /SiO ₂	368/252	2,4
5	9% MnO _x -9% CeO _x /SiO ₂	400/184	2,6
	0,5%Pt/9% MnO _x -9%	372/202	2,3
6	CeO_x/SiO_2	372/202	2,3

^{*}общая/микропор

Каталитические характеристики образцов исследовали на проточной каталитической установке. Предварительно был исследован состав сбросовых газов процесса синтеза глиоксаля на пилотной установке при повышенных температурах синтеза и увеличенных удельных нагрузках: содержание формальдегида не превышает 3100 ррт, содержание СО - 3 об.%, метана - 0,5 об.%. Эксперименты проводили, используя формальдегида и кислорода в азоте, содержащую максимально возможное количество формальдегида в Для этого сбросовых газах. пароформ, термостатированный при 60°C, продувался смесью кислорода и азота с мольным соотношением $O_2/N_2 = 0,1$, что обеспечивало смешение с парами формальдегида в мольном соотношении $CH_2O/O_2 = 1,2$. Приготовленная смесь поступала в проточный кварцевый реактор с внутренним диаметром 18 мм. Эксперимент проводился при времени контакта 0,4 и 1 с.

Согласно данным по низкотемпературной адсорбции азота, большая часть полученных образцов обладает большой удельной поверхностью и микро-мезопористой структурой (табл. 1). Для образцов 1, 4-6 существенная часть поверхности образцов образована поверхностью микропор. В случае образца 3, содержащего 18 мас.% оксида марганца, доля поверхности, образованная микропорами, относительно невелика. В отличие от остальных образцов, образец 2, модифицированный фосфорной кислотой, обладает меньшей площадью поверхности и мезопористой структурой, что может быть обусловлено модифицирующим действием фосфорной кислоты, выступающей как порообразователь [7].

По данным РФА и/или рентгеновской микродифракции электронов, образцы 1, 5 6 являются И рентгеноаморфными. Образцы 3 наряду рентгеноаморфной фазой содержат плохоокристаллизованные фазы Mn_2O_3 CeO_2 , соответственно, а образец 2 - кристаллическую фазу, предположительно, $Si_5(PO_4)_6O$.

Согласно данным ПЭМ, в образцах, содержащих платину, размер и распределение частиц платины по размерам зависит от присутствия модификатора или промотора. Так, в образце 1 наблюдается относительно узкое (2-11 нм) бимодальное распределение частиц платины по размерам с максимумами распределения 4 и 6.5 нм. В образце 2, модифицированном фосфорной кислотой, наблюдается достаточно широкое (2-22 нм) распределение частиц платины по размерам, средний размер частиц ~6 нм.

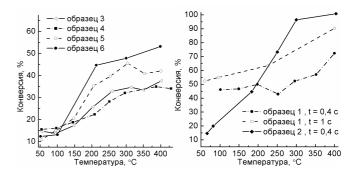


Рис. 1. Зависимость конверсии формальдегида от температуры.

По данным каталитических исследований, для образца 1 наблюдаются относительно высокие (~45-50%) значения конверсии в области температур ниже 200°С, однако повышение температуры приводит к незначительному увеличение конверсии и при 400°С она не превышает 75%. Увеличение времени контакта (до 1 с) способствует повышению конверсии при всех значениях температуры, однако при 400°С она не превышает 90%. В тоже время, для образца 2 конверсия формальдегида в области низких температуры ниже, чем для образца 1, однако с ростом температуры наблюдается постепенное увеличение конверсии формальдегида и при 300°С конверсия достигает 100% даже при малом (0,4 с) времени контакта.

Каталитические исследования образцов на основе нанесенных оксидов марганца и/или церия показали, что такие системы не обладают высокой активностью в глубоком окислении формальдегида даже при времени контакта 1 с (рис. 1). Присутствие в образце смеси оксидов (образец 5), а также добавки платины (образец 6) способствует повышению конверсии, однако максимальное значение конверсии в исследуемом интервале температур в этом случае не превышает 55%.

Учитывая результаты структурных исследований, наблюдаемые невысокие значения конверсии для образцов 1 и 3-6 могут быть обусловлены диффузионным торможением исходных веществ в микропорах носителя к активным центрам поверхности. В случае образцов, содержащих в качестве активного компонента простой оксид переходного металла, возможно также влияние природы активного компонента. Модифицирование образца Pt/SiO_2 фосфорной кислотой способствует образованию мезопористой структуры катализатора в ходе золь-гель синтеза, являющейся оптимальной для протекания процессов полного окисления.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» (Γ К № 16.513.12.3013).

Цитируемая литература

- [1] Иоффе И.И., Бродский М.С., Тищенко А.И., Методы производства глиоксаля, М.: Наука, стр. 146-175, **1964**.
- [2] Yazawa Y., Yoshida H., et al., Acid Strength of Support Materials as a Factor Controlling Oxidation State of Palladium Catalyst for Propane Combustion, *Journal of Catalysis*, vol. 187, pp. 15-23, 1999
- [3] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ «Академкнига», стр. 417-439, 2004
- [4] Alvarez-Galvan M.C., Pawelec B., et al, Formaldehyde/methanol combustion on alumina-supported manganese-palladium oxide catalyst, Applied Catalysis, vol. 51, pp. 83-91, 2004
- Escandon L.S., Ordonez S., Diez F.V., Sastre H., Methane oxidation over vanadium-modified Pd/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Today*, vol. 78, pp. 191-196, 2003
- [6] Tang X., Li Y., Huang X., et al, MnO_x-CeO₂ mixed oxide catalysts for complete oxidation of formaldehyde: Effect of preparation method and calcination temperature, Appl. Catal., vol. 62, pp. 265-273, 2006
- [7] Епифанова А.А., Магаев О.В., Водянкина О.В., Бутлеровские сообщения, т. 27, № 13, стр. 13-21, **2011**

Влияние давления и частоты вибрации на процесс получения водорода и нановолокнистого углерода пиролизом метана на Ni-содержащем катализаторе

<u>Попов М.В., Курмашов П.Б.,</u> Бугров В.В., Максименко В.В., Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г.

Новосибирский государственный технический университет, Кафедра технологических процессов и аппаратов, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

popovmaxvik@gmail.com, kurmaschov@gmail.com

Основным сдерживающим фактором развития водородной энергетики является высокая себестоимость водорода, получаемого традиционными способами. На сегодняшний день основным промышленным способом производства водорода является многоступенчатый процесс, включающий паровой риформинг метана (природного газа) с получением синтез-газа ($CO + H_2$), а также стадии окисления CO в CO_2 и отделения оксидов углерода от водорода.

Одним из основных путей решения проблемы повышения экологической эффективности и снижения себестоимости производства водорода является разработка технологии, исключающей возможность образования СО и СО2 в продуктах реакции. В настоящее время все большее внимание уделяется альтернативному способу получения водорода разложением газообразных углеводородов (преимущественно использованием катализаторов, содержащих металлы VIII группы (Fe, Ni, Co, Pd) [1]. Помимо водорода в продуктах реакции образуется нановолокнистый углерод (НВУ) новый перспективный наноматериал. Коммерческая эффективность данной технологии обусловлена НВУ, перспективами использования обладающего уникальными физико-химическими свойствами.

Данная работа посвящена изучению процесса образования нановолокнистого углерода, получаемого каталитическим разложением метана в реакторе на Ni-Cu катализаторе при давлении выше атмосферного. Наиболее эффективные результаты, полученные в лабораторном реакторе, тестировались в пилотном реакторе с виброожиженным слоем в диапазоне частот 35-39 Гц [2-6].

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в лабораторном кварцевом разработанном В научно-образовательном центре каталитического синтеза наноструктурных Новосибирском материалов при государственном техническом университете. Расход газа контролировался автоматическим расходомером, концентрации газообразных продуктов пиролиза измерялись на газовом хроматографе, давление регулировалось с помощью регулятора обратного давления.

В данной работе были проведены экспериментальные исследования пиролиза метана на катализаторе состава 82 вес.% Ni - 8 вес.% CuO/Al₂O₃ при температуре 600°C, давлениях 1 и 2,5 атм. Удельный расход составлял 100 л/(ч·г). По литературным данным [4], катализатор состава 82 вес.% Ni - 8 вес.% CuO/Al₂O₃ показал оптимальные результаты по конверсии метана (22 об.% при 625°C) и времени жизни катализатора при удельном расходе 90 л/(ч·г).

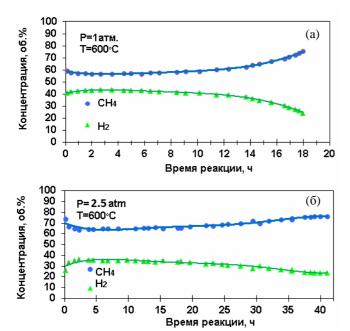


Рис. 1. Изменение концентраций продуктов пиролиза метана на катализаторе 82 вес.% Ni – 8 вес.% CuO/Al₂O₃ в зависимости от времени реакции при различных давлениях.

Установлено, что при разложении метана в кварцевом реакторе на катализаторе 82 вес.% Ni - 8 вес.% CuO/Al₂O₃ концентрация водорода в продуктах составила не менее 36 об.% за период 15 ч (рис. 1а).

При проведении процесса каталитического разложения метана под давлением (рис. 16), катализатор состава 82 вес.% Ni - 8 вес.% CuO/Al $_2$ O $_3$ показал высокую стабильность. Концентрация водорода в продуктах составила не менее 24 об.% в течение 40 ч. В результате повышения времени работы катализатора были увеличены суммарные выходы водорода и углерода в продуктах реакции.

Дальнейшие испытания катализатора проводились в пилотном реакторе с виброожиженым слоем.

Масштабирование реализовывали в пилотной установке непрерывного действия с производительностью до $0.5 \, \mathrm{kr/v}$ по НВУ. В работе были проведены экспериментальные исследования пиролиза метана на аналогичном катализаторе при температуре $600^{\circ}\mathrm{C}$, давлении 1 атм, в диапазоне частот $35\text{-}39 \, \Gamma$ ц. Удельный расход метана поддерживался на уровне $100 \, \mathrm{n/(v \cdot r)}$.

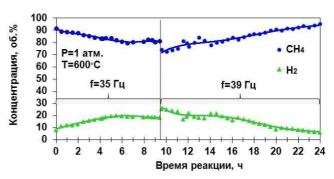


Рис. 2. Изменение концентраций продуктов пиролиза метана на катализаторе 82 вес.% Ni - 8 вес.% CuO/Al $_2$ O $_3$ в зависимости от времени реакции при различных параметрах виброожижения.

Эксперименты показали (рис. 2), что варьирование частоты вибрации реактора в диапазоне 35-39 Гц существенно влияет на реакцию образования НВУ. Повышение частоты вибрации до 39 Гц, позволяет повысить значение концентрации водорода в среднем на 7 об.% и увеличить время активности катализатора до 24 ч.

- Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Kinetics of carbon formation from CH₄-H₂ mixtures over a nickel containing catalyst, *Catalysis Today*, vol. 42, no. 3, pp. 357-360, 1998
- [2] Solovyev E.A., Kuvshinov D.G., Ermakov D.Yu., Kuvshinov G.G., Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1310-1323, 2009
- [3] Патент РФ 2312059. С1 МПК С01 В 3/26 В01 J 23/755. Способ получения водорода и нановолокнистого углерода / Соловьев Е.А., Кувшинов Д.Г., Ермаков Д.Ю., Кувшинов Г.Г. №2006110780/15; Заявл. 03.04.2006; Опубл. 10. 12.2007, Бюл. №34
- [4] Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A., Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for hightemperature methane decomposition, *Applied Catalysis A: General*, 247, 51-63, 2003
- [5] Попов М.В., Соловьев Е.А., Влияние давления на процесс получения водорода каталитическим пиролизом метана на Ni-Cu катализаторе, Материалы всероссийской научной студенческой конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации", 2009
- [6] Курмашов П.Б., Соловьев Е.А., Вибротранспортирование материала в горизонтальном проточном реакторе, Материалы всероссийской научной студенческой конференции молодых ученых "Наука. Технологии. Инновации", 2010

Окисление 2,3,6-триметилфенола в присутствии растворов гетерополикислот в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон – ключевой полупродукт синтеза витамина Е

Родикова¹ Ю.А., Жижина² Е.Г.

 1 Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск, 630090, ул. Пирогова, 2 2 Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 5

rodikova @catalysis.ru

Многообразие составов и уникальность свойств гетерополисоединений (ГПС) уже на протяжении нескольких десятилетий позволяют с успехом использовать их как в кислотном, так и в окислительном катализе в качестве однокомпонентных катализаторов или в составе многокомпонентных, в гомогенном и гетерогенном варианте.

С того момента, как в 1971 году Матвеев И.К. впервые предложил использовать ГПС в составе катализаторов в качестве обратимо действующих окислителей, началось их всестороннее исследование и развитие нового направления катализа – катализа гетерополисоединениями. Первый успешный промышленный процесс гидратация пропилена (1972 Гомогенным катализатором процесса является ГПК состава H₄SiW₁₂O₄₀ (SiW_{12}) . После этого были реализованы процессы жидкофазной гидратации бутенов в присутствии $H_3 PMo_{12}O_{40}$ (PMo_{12}): изобутена в изобутиловый спирт (1984 г.) и 2-бутена во вторичный бутиловый спирт (1989 г.). В 1985 г. запущен процесс полимеризации тетрагидрофурана в двухфазной системе с использованием PMo_{12} , а в 1996 г. в США был запущен процесс по аминированию кетонов в имины (кислотные катализаторы нанесенные ГПК). Важным является процесс газофазного синтеза этилацетата из этилена и уксусной кислоты (2001 г.) на гетерогенном катализаторе SiW_{12} .

На сегодняшний день благодаря своим свойствам ГПС находят все большее применение в тонком органическом синтезе, отличающимся своей сложностью, постадийным выходом продуктов, значительным И количеством отходов сложностью экологических вопросов. Основными продуктами данной отрасли являются пестициды, лекарственные препараты, красители, текстильно-вспомогательные и душистые вещества и многое другое. Учитывая влияние продукции тонкого органического синтеза на важнейшие стороны нашей жизни, не вызывает сомнения необходимость проведения работ в этом направлении, позволивших в дальнейшем разработать более экологически чистые и экономически выгодные процессы.

Среди физиологически активных природных органических соединений, таких как алкалоиды, гормоны, антибиотики и др., витамины занимают особое место.

Витамины — незаменимые для жизни органические вещества разнообразной структуры, являющиеся биологическими катализаторами химических реакций или реагентами фотохимических процессов, протекающих в живой клетке, причем в организме человека и животных не синтезирующиеся и поступающие в него только из внешней среды [1].

За почти 90-летнюю историю с момента открытия витамина Е было обнаружено, что он благоприятствует обмену жиров, поддерживает нормальную деятельность нервных волокон в мышцах, облегчает течение сердечнососудистых заболеваний. Токоферолы как класс являются природными антиоксидантами [2]. Значение витамина Е в решении проблем здоровья не вызывает сомнений. Кроме того, его широко применяют и в сельском хозяйстве в составе премиксов для полноценного кормления животных и повышения их продуктивности.

Востребованность 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (ТМХ) состоит в том, что он является ключевым полупродуктом в многостадийном процессе синтеза витамина Е. В настоящее время в промышленности ТМХ каталитическим окислением получают триметилфенола (ТМФ) кислородом в присутствии водного раствора $CuCl_2$ с добавками хлоридов Li^+ , NH_4^+ и других солей с выходом 94%. Основным недостатком катализатора является такого его способность TMXчасть хлорировать в экологически опасные хлорхиноны, родственные диоксинам, которые приходится выделять и утилизировать, чтобы избежать их попадания в конечный продукт – витамин Е. Поэтому важно разработать метод, лишенный этих недостатков. Это позволит создать более эффективное уменьшить реагентов, производство: расход минимизировать затраты на очистку продуктов и утилизацию отходов и, как следствие, себестоимость целевого продукта.

Еще в середине 90-х годов в ИК СО РАН в группе катализаторов на основе гетерополикислот (ГПК) было показано, что растворы Мо-V-Р ГПК являются эффективными катализаторами реакции окисления ТМФ в ТМХ. В то время использовались растворы кеггиновских ГПК, не обладающие высокой термостойкостью. В последние годы были разработаны способы синтеза

растворов модифицированных Мо-V-Р ГПК, обладающих высоким окислительным потенциалом (E) и более высокой термостойкостью. Это позволило после реакции окисления субстрата быстро регенерировать растворы ГПК кислородом при 170°С и давлении кислорода $P_{O2}=2-4$ атм [3]. Все это дает возможность рассматривать их в качестве перспективных катализаторов для создания промышленного процесса окисления ТМФ кислородом с получением продукта высокой частоты, не требующего дополнительной очистки.

Новизна предлагаемого подхода заключается в осуществлении двухстадийного процесса каталитического окисления ТМФ в ТМХ кислородом в присутствии ГПК. Переход от высокоэффективных растворов жидкофазного окисления стехиометрического неорганическими окислителями к каталитическому окислению кислородом воздуха открывает путь для ресурсосберегающих, малоотходных, экологически чистых технологий.

- В рамках поставленной цели уже выполнены следующие задачи:
- 1. Исследовано влияние природы органического растворителя на селективность реакции окисления ТМФ в ТМХ в двухфазной системе: водный раствор ГПК и раствор субстрата и продуктов реакции в органическом растворителе. Из полученных данных сделан вывод о том, что природа растворителя оказывает очень сильное влияние на селективность (S) окисления ТМФ. Для обеспечения высоких значений S необходим полярный растворитель. В присутствии различных растворителей величина S убывает в ряду: спирты > н-карбоновые кислоты > сложные эфиры, кетоны > простые эфиры. Максимальное значение S (>98%) наблюдается при использовании первичных неразветвленных спиртов (C_6 - C_8).
- 2. Исследовано влияние концентрации V(V) в растворе ГПК (на примере ГПК-7) на селективность реакции окисления ТМФ и сделан вывод о том, что повышение концентрации V(V) (более высокое значение E раствора ГПК) приводит к увеличению селективности реакции. При [V(V)] > 1,7 моль/л обеспечивается максимальное значение S = 98-99%.

В настоящее время продолжаются исследования по изучению влияния мольного отношения ГПК:ТМФ на активность и селективность катализатора. Из полученных данных видно, что при увеличении мольного отношения ГПК:ТМФ время реакции уменьшается. Скорость реакции возрастает с ростом температуры (10-70°С).

- В дальнейшем на основе полученных данных планируется решение следующих задач:
- подбор оптимальных условий реакции, обеспечивающих наилучшие параметры процесса (активность, селективность, производительность);
- анализ полученных данных, выводы о механизме реакции.

Полученные результаты в дальнейшем могут быть использованы для создания практически важного двухстадийного каталитического процесса (3), осуществляемого по схеме (1) + (2):

$${}^{m}/_{2} \text{Su} + {}^{m}/_{2} \text{H}_{2}\text{O} + \Gamma \Pi \text{K} - x \rightarrow {}^{m}/_{2} \text{SuO} + \text{H}_{m} \Gamma \Pi \text{K} - x,$$
 (1)

$$H_{m}\Gamma\Pi K-x + {}^{m}/_{4} O_{2} \rightarrow \Gamma\Pi K-x + {}^{m}/_{2} H_{2}O, \tag{2}$$

$$Su + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\Gamma \Pi K - x} SuO.$$
 (3)

На стадии (1) субстрат Su окисляется ГПК с образованием продукта реакции SuO и восстановленной формы ГПК. На стадии (2) происходит регенерация ГПК кислородом (или воздухом) при температуре t $\sim 150\text{-}170^\circ\text{C}$ и $P_{\text{O}_2} \sim 4$ атм. Каталитическая реакция (3) протекает в режиме нестационарного катализа. В таких процессах ГПК играет роль обратимо действующего окислителя.

Особенности процесса:

- Используется бесхлоридный катализатор высокой эффективности, в присутствии которого не образуются опасные хлорорганические соединения.
- Лучшие показатели селективности (>99%) и чистоты продукта (ТМХ) по сравнению с другими способами его синтеза (известными из литературы).
- Высокая чистота получаемого ТМХ (98,5-99,5%) позволит использовать его для дальнейшей переработки без очистки, т.е. повысится эффективность следующих стадий синтеза витамина Е и облегчится его выделение.
- Модифицированные растворы ГПК обладают повышенной гидролитической устойчивостью, что позволяет использовать их в многоцикловой работе длительное время.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Скрыпник О.В. за проведение ГЖХ анализа и помощь в расшифровке данных.

- [1] Березовский В.М., Химия витаминов, Изд. 2-е, М.: "Пищевая промышленность", стр. 5, **1973**
- [2] Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Основы органической химии лекарственных веществ, М.: Химия, стр. 112, 2001
- [3] Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И., Регенерация катализаторов на основе водных растворов Мо-V-Р гетерополикислот под давлением О₂, *Химия в интересах устойчивого развития*, № 6, стр. 683-688, **2004**

Слоевые структуры на базе диоксида титана. Получение и применение

Самойлов А.В., Водянкин А.А., Никитич М.П., Водянкина О.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36

alekzander.samoilov@gmail.com

Имеется проблема разложения органических поллютантов. Одним из наиболее перспективных направлений в решении данной проблемы является фотокатализ. По литературным данным электронная вакансия h^+_{VB} и, в особенности, гидроксильный радикал HO^* , образующийся по реакции

 ${
m H_2O_{ads} + h^+_{VB}
ightharpoonup H^+ + HO^*}$ представляет собой наиболее мощный окислительный агент. Кроме того, против радикалов ${
m HO}^*$ не существует изученных механизмов биологической защиты, что позволяет рассматривать ${
m HO}^*$ в качестве идеального стерилизующего агента.

Само понятие электронной вакансии $h^{+}_{
m VB}$ «отражения» свободного электрона, покинувшего валентную зону, на первый взгляд, не допускает возможности доминирования носителя заряда одного знака над носителями противоположного заряда, и в теории распределение зарядов в объеме и на поверхности фоточувствительного материала В возбужденном всегда должно строго соответствовать соотношению один к одному. Так в работе [1] показано, что для водного раствора TiO₂ перенос заряда наблюдается лишь в течении фемтосекунд, после чего начинаются процессы рекомбинации. В связи с тем, что в общем случае аморфную фазу можно рассматривать в качестве сильно дефектной кристаллической решетки, что приводит к наличию ловушек для свободных носителей заряда - электронов и дырок - наилучшим решением представляется использование аморфной фазы для решения приведенной проблемы. В работе [2] показано, что наличие аморфной фазы (комплексы состава TiO_6^{8-}) приводит к переносу заряда с Ті³⁺ на О, что способствует сепарации свободных носителей заряда а, следовательно, уменьшению рекомбинации. Однако за счет большой дефектности аморфная фаза нуждается в стабилизации.

Наилучшим методом стабилизации является нанесение активного компонента диоксида титана на подложку. Так, в работе [3] показано, что в ходе адсорбции молекул кислорода (первая стадия фотокатализа) на границе раздела TiO₂/SiO₂ за счет увеличения запрещенной зоны уменьшается вероятность рекомбинации а, следовательно, время жизни свободных носителей заряда увеличивается. При этом происходит трансфер электронов вглубь частицы, а дырок на поверхность, что создает отличные условия для фотоокисления.

В работе [4] показано, что создание селективных фотогенераторов свободных носителей электрического заряда возможно за счет воздействия постоянного электрического поля. Его роль заключается в селективной аннигиляции заранее определенного «паразитного» типа СНЗ с целью снижения интенсивности рекомбинации носителей в объеме и на поверхности твердого тела и увеличения продолжительности жизни и поверхностной концентрации CH3. Наиболее перспективными источниками внешнего электрического поля представляются активные минеральные подложки с выраженными электронно-донорными (основания Льюиса) или, напротив, электронно-акцепторными (кислоты Льюиса) свойствами.

При этом происходит встраивание частиц диоксида титана в решетку подложки и образование связей с ней. Это стабилизирует диоксид титана в высокодисперсном состоянии и препятствует его кристаллизации. Также в работе [5] установлено, что максимальное время жизни электронно-дырочной пары наблюдается при температуре жидкого гелия (10К) а при комнатной температуре наблюдается резкое уменьшение времени жизни.

Таким образом, некристаллические 2D слоевые структуры фотоактивных материалов на поверхности носителей с выраженными льюисовскими кислотными свойствами представляют собой идеальную модель селективного фотогенератора электронных вакансий, который является мощным окислителем и может быть использован в фотокаталитических процессах очистки водных растворов и газовых смесей от органических примесей.

В представленной работе были получены образцы высокодисперсного аморфного диоксида нанесенного на подложки на основе оксида кремния и алюминия. Образцы обладают высокой удельной поверхностью (100-217 $\text{м}^2/\text{г}$) и мезопористостью (средний объем пор 3.5-3.7 нм). Согласно методике [4] образцы проанализированы на селективность в отношении способности к генерации электронных вакансий. Установлено, что для серии образцов TiO₂, нанесенным на поверхность SiO₂, максимальная активность генерации электронных вакансий наблюдается у образца с 3% содержанием ТіО2, при переходе же к 10% активность снижается. Для серии образцов TiO2, нанесенным на поверхность Al₂O₃, наблюдается обратная зависимость. Для образца сравнения (коммерческий катализатор Degussa P 25) наблюдается практически эквивалентная генерация электронов и дырок. Также следует отметить, что чистый диоксид кремния и оксид алюминия не обладают свойствами фотогенератора.

Для всех синтезированных образцов проведено исследование каталитической активности в модельной реакции фоторазложения красителя метиленового синего (МС) под воздействием УФ-излучения. Фотоактивность полученных систем оценивали по величине константы скорости фоторазложения красителя МС в водном растворе без детального рассмотрения промежуточных продуктов деградации.

Константы скорости фоторазложения МС для систем состава TiO_2/SiO_2 превосходят константу скорости для образца коммерческого катализатора TiO_2 Degussa P25 ($k_{\varphi\kappa}(3\%TiO_2/SiO_2)=3,85\times10^{-4}$ сек $^{-1}$ и $k_{\varphi\kappa}(TiO_2)=2,33\times10^{-4}$ сек $^{-1}$, соответственно).

Системы состава TiO_2/Al_2O_3 в данных условиях активности не проявили, что можно объяснить наличием одноименного положительного заряда на поверхности катализаторов и молекулы красителя, что препятствует адсорбции молекул MC и их дальнейшему взаимодействию с активными центрами катализатора.

Установлено, что повышение pH среды от 4 до 11 приводит к изменению заряда поверхности катализаторов TiO_2/Al_2O_3 и делает возможной адсорбцию красителя, что может привести к увеличению фотокаталитической активности данных материалов. Определено, что зависимость адсорбции красителя от pH на TiO_2/Al_2O_3 системах носит экстремальный характер и имеет максимум в области pH = 10,3.

Таким образом, синтезированы и исследованы перспективные материалы на основе диоксида титана, для процессов фотокаталитического разложения вредных органических соединений.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» ГК № 16.740.11.0604.

Цитируемая литература

- [1] Gaya U.I., Abdullah A.H., Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 9, pp. 1-12, **2008**
- [2] Fujihara K., Izumi S., Ohno T., Matsumura M., Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 132, pp. 99-104, **2000**
- [3] Miyashita K., Kuroda S., Tajima S., Takehira K., Tobita S., Kubota H., Photoluminescence study of electron-hole recombination dynamics in the vacuum-deposited SiO₂/TiO₂ multilayer film with photo-catalytic activity, *Chemical Physics Letters*, vol. 369, pp. 225-231, 2003
- [4] Евстратов А.А., Киш К., Малыгин А.А., Тольмез Ж.-М., Гудон П., Вэнсан Т., Распределение свободных носителей заряда на поверхности фоточувствительных материалов: зачем управлять и как управлять? *Российский химический журнал*, т. LI, № 6, стр. 52-60, **2007**
- [5] Bieber H., Gilliot P., Gallart M., Keller N., Keller V., Begin-Colin S., Pighini C., Millot N., Temperature dependent photoluminescence of photocatalytically active titania nanopowders, *Catalysis Today*, vol. 122, 101-108, 2007

Повышение эффективности работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов в производстве линейных алкилбензолов

Семакин С.В., Долганов И.М., Киргина М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

semen-semakin@rambler.ru

Одним из важных процессов нефтепереработки является производство линейных алкилбензолов (ЛАБ), лежащий в основе получение синтетических моющих средств (СМС). Производство включает стадии дегидрирования высших парафинов, гидрирования диолефинов и алкилирование бензола моноолефинами. Инновационным научным направлением в совершенствовании технологии получения СМС является

математическое моделирование на основе учета механизма, условий каталитического процесса, а также активности каталитической системы [1].

Математическое моделирование является основным подходом к оптимизации химико-технологического процесса, что дает возможность улучшить режим работы установки и повысить ресурсоэффективность производства.

Дегидрирование высших парафинов (C_9 - C_{14}) является первой и основной стадией в технологии получения ЛАБ. Цель работы — совершенствование каталитического процесса дегидрирования высших парафинов, повышение производительности процесса за счет оптимизации работы теплообменного оборудования. Главная задача — связать все стадии производства и определить оптимальные режимы и параметры данного процесса.

Процесс дегидрирования высших парафинов, протекающий при температуре 465 — 485°С, обладает малой конверсией (9-10%), однако большей селективностью, т.е. выходом целевого продукта — моноолефинов [2]. Поэтому одним из возможных путей увеличения мощности производства является введение рецикла не прореагировавшего сырья (рис. 1).



Рис. 1. Схема процесса дегидрирования парафинов с рециклом непрореагировавших парафинов.

Математическая модель рециркуляции представляет собой систему уравнений:

$$\begin{cases} x_{1i} = (1 - \varphi) \cdot x_{0i} + \varphi \cdot x_{4i}, \\ x_{3i} = \frac{1}{1 - \varphi} \cdot x_{2i} - \frac{1}{1 - \varphi} \cdot x_{4i}, \end{cases}$$
 (1)
где $\varphi = G_4/G_2 = G_4/G_1$, $\varphi = 0...1$.

С другой стороны повышение температуры процесса, а, следовательно, скорости процесса и выхода моноолефинов, приводит к увеличению выхода побочных продуктов — диолефинов и кокса, вследствие чего понижается активность катализатора. Ввиду малого выхода моноолефинов смесь полученных продуктов и не превратившегося сырья подается в теплообменник для нагрева сырьевого потока.

Углеводородное сырье вместе с водородсодержащем газом нагревается продуктами дегидрирования (продуктово-сырьевым потоком), а затем догревается в трубчатой печи до температуры процесса.

Кроме того, выход продуктов данного процесса зависит от расхода сырья: с увеличением расхода сырья выход целевого и побочных продуктов уменьшается при одинаковой температуре процесса. Т.е. для повышения производительности всех процессов – увеличения расхода перерабатываемого сырья — необходимо увеличить температуру процесса дегидрирования (повысить тепловую нагрузку теплообменного оборудования). Например, при расходе сырья 75 м³/час температура на входе в реактор составляет 470°C, а при расходе равном 100 м³/час необходима температура 477-480°C.

Определение тепловых нагрузок на теплообменник и печь с помощью математической модели позволяет

оценить и выбрать тип теплообменника, что приводит к повышению эффективности производства.

В настоящее время в России функционирует только один завод по производству линейных алкилбензолов (Киришенефтеоргсинтез). Ha данной **установке** используется одноходовой кожухотрубчатый теплообменник, который работает не эффективно, т.к. имеет 23% потерь тепла. Однако, если заменить или реконструировать этот теплообменник на 4-х или 6-и ходовой, то тепловая нагрузка будет увеличена, а следовательно, будет возможен нагрев большего сырья (увеличиться производительность количества процесса)

Математическая модель для описания процесса нагрева сырья дегидрирования в теплообменнике:

$$G_{\text{сырья}}Cp_{\text{сырья}}(T_{\text{исп}} - T_{\text{н}}) + \varepsilon G_{\text{сырья}}r_{\text{исп}} + G_{\text{сырья}}Cp_{\text{г.сырья}}(T_{\text{к}} - t_{\text{исп}}) = G_{\text{прод}}Cp_{\text{г.прод}}(t_{\text{н}} - t_{\text{конд}}) + \delta G_{\text{прод}}r_{\text{конд}} + G_{\text{прод}}Cp_{\text{прод}}(t_{\text{конд}} - t_{\text{к}}).$$

$$(2)$$

где $G_{\text{сырья}}, G_{\text{прод}}$ – массовый расход сырья дегидрирования и газопродуктового потока, кг/с; $\mathit{Cp}_{\text{сырья}}, \mathit{Cp}_{\text{г.сырья}}, \mathit{Cp}_{\text{прод}}$ и удельные теплоёмкости $Cp_{{\scriptscriptstyle \Gamma}.{\scriptscriptstyle \Pi}{\scriptscriptstyle P}{\scriptscriptstyle O}{\scriptscriptstyle D}}$ _ сырья газопродуктового потока (жид. соответственно), Дж/(кг·К); ε , δ – доля отгона и доля конденсации; $T_{\rm H}$, $T_{\rm K}$, $T_{\rm ucn}$ – начальная, конечная температуры, температура испарения для сырья, K; $t_{\rm H}$, $t_{\rm K}$, $t_{\text{конд}}$ — начальная, конечная температуры, температура конденсации для газо-продуктового потока, К; $r_{\text{исп}}$, $r_{\text{конд}}$ – удельные теплоты испарения и парообразования, Дж/кг.

Расчёт процесса нагрева углеводородного сырья в печи определяется полезной мощностью печи:

$$Q_{none3} = \eta \cdot Q_T \tag{3}$$

где $Q_{\rm T}$ – мощность печи по паспорту, Вт (кВт или МВт); η – коэффициент полезного действия печи.

Выходная из печи температура рассчитывается на основании теплового баланса:

$$T_{\kappa OHE \Psi HAB} = T_{HA \Psi A.TISHAB} + \frac{Q_{\text{HO.TIC3}}}{G_{\text{сырь.}} \cdot Cp_{\text{г.c.siph.}s}}. \tag{4}$$

На основании математических моделей процессов, протекающих в системе, и аппаратов для их осуществления разработанная на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ компьютерная моделирующая система (КМС) «LAB-LABS» была дополнена модулями расчета рециркуляции, теплообменного и печного оборудования.

Объединенная моделирующая система позволяет рассчитывать различные варианты реконструкции технологической схемы, а также различные варианты реконструкции печного и теплообменного оборудования с учетом изменения состава перерабатываемого сырья, технологических параметров и активности катализатора.

С помощью разработанной моделирующей системы было установлено, что оптимальной долей потока

отводимого на рецикл от основного потока – соотношение рециркуляции, является соотношение равное 0,3.

При таком соотношении рециркуляции достигается увеличение выхода целевого продукта — олефинов приблизительно на 40 кг на тонну сырья (на 45%) при увеличении выхода побочного продукта — диолефинов менее чем на килограмм (рис. 2).

В ходе работы установлено, что реконструкция существующего аппарата позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 28°C, а его замена на пластинчатый на 71°C.

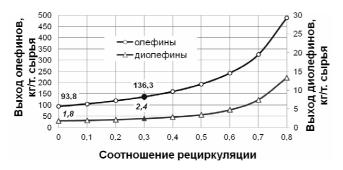


Рис. 2. Влияние соотношения рециркуляции

Полученные резервы тепла могут быть использованы для нагрева дополнительного количества сырья в случае увеличения производительности установки или перехода на двухреакторную схему.

С помощью разработанного программного продукта было установлено, что реконструкция кожухотрубчатого теплообменника в многоходовой позволяет повысить

расхода сырья до 100 м³/ч или же перейти на двухреакторную схему работы установки с расходом сырья в оба реактора дегидрирования равным 120 м³/ч. В случае замены кожухотрубчатого аппарата на пластинчатый возможным становится увеличение расхода сырья до 110 м³/ч, а также переход на двухреакторную схему работы установки с расходом сырья равным 150 м³/ч. Предложенные варианты реконструкции технологической схемы производства ЛАБ позволяют увеличить выпуск целевого продукта более чем на 3000 тонн в год.

Таким образом, разработан способ повышения эффективности работы реакторного блока дегидрирования высших парафинов на основе учета взаимного влияния процессов, протекающих в аппаратах химикотехнологической системы.

Цитируемая литература

- [1] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Костенко А.В., Юрьев Е.М., Математическое моделирование каталитических процессов переработки углеводородного сырья, Катализ в промышленности, № 6, с. 41-46, **2008**
- [2] Баннов П.Г., Процессы переработки нефти, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001
- [3] Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Шарова Е.С., Системный анализ химико-технологических процессов, Томск: Изд-во ТПУ, 95 с., 2008

Новые рутений-титановые катализаторы оксихлорирования углеводородов

Шалыгин А.С., Ковалев Е.В., Каичев В.В., Паукштис Е.А., Бальжинимаев Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия

shas@catalysis.ru

Хлорорганические соединения и их производные имеют широкое промышленное применение. В процессах получения и переработки хлорорганических соединений выделяется большое количество хлористого водорода (абгазного HCl). Поэтому создание сбалансированных по хлору производств, то есть без отходов в виде HCl и других соединений хлора, является одним из наиболее важных направлений хлорной промышленности.

Одной из основных реакции возврата хлористого водорода в процесс получения хлорорганических соединений является оксихлорирование углеводородов.

Данная реакция позволяет в одну стадию утилизировать хлористый водород и получать хлорорганические соединения. Например, реакцию оксихлорирования метана можно использовать в процессе переработки метана в жидкие углеводороды через промежуточное хлорирование [1].

$$\begin{split} CH_4 + Cl_2 &\rightarrow CH_3Cl + HCl \\ CH_4 + HCl + O_2 &\rightarrow CH_3Cl + H_2O \\ nCH_3Cl &\rightarrow C_nH_{2n} + nHCl \end{split}$$

Однако, в связи с несовершенством существующих катализаторов на основе хлорида меди оксихлорирование

углеводородов имеет ограниченное применение из-за низкого выхода целевых продуктов и высоких потерь углеводородов в продукты глубокого окисления.

Предложенный нами катализатор на основе декахлоро- μ -оксодирутената калия ($K_4[Ru_2OCl_{10}]$) [2] является активным в реакции оксихлорирования метана и этана.

Целью данной работы является установление природы активных центров и механизма оксихлорирования легких углеводородов на катализаторах на основе $K_4[Ru_2OCl_{10}]$.

В реакции оксихлорирования метана и этана были испытаны два катализатора: механическая $K_4Ru_2OCl_{10}$ и TiO_2 (5 мас.% Ru) (kat-1), и образец, приготовленным методом пропитки оксида титана раствором $K_4Ru_2OCl_{10}$ (0,28 мас.% Ru) (kat-2). Реакцию оксихлорирования метана проводили в диапазоне температур 300-400°С. Состав реакционной варьировали в следующих диапазонах: 50-65% метана, 10-20% хлористого водорода, 5-10% кислорода, остальное аргон, GHSV = 2500 ч⁻¹. Превращение метана на катализаторах начинается уже при температуре 320°C. На катализаторе kat-2 конверсия метана достигает 19% при селективности образования хлорметана более 80%. На катализаторе kat-1 конверсия метана достигает 15% при селективности образования метилхлорида 90%.

Катализатор kat-2 также испытывали в реакции оксихлорирования этана. Условия проведения эксперимента были близки к экспериментам оксихлорированию метана. Реакция оксихлорирования этана наблюдается уже при температуре 250°C, при 300°C конверсия этана достигает 14% с селективностью образования суммы этилхлорида и этилена 88%. Важно отметить, что в продуктах присутствует этилен, не образующийся при оксихлорировании этана медьсодержащих катализаторах. Кроме катализаторах на основе K₄Ru₂OCl₁₀ в продуктах реакций оксихлорирования метана и этана не обнаружено углеводородов с большим содержанием хлора.

По данным кинетических исследований [3], реакция оксихлорирования метана и других углеводородов на катализаторах на основе хлорида меди (II) является совокупностью двух сопряженных реакций — реакции окисления хлористого водорода и реакции хлорирования метана:

$$4HCl + O_2 \rightarrow 2Cl_2 + 2H_2O,$$

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl.$$

Реакция хлорирования углеводородов в газовой фазе идет по радикальному механизму. При этом селективность образования монохлорированных углеводородов низкая и в продуктах реакции наблюдается три- и тетрахлорированные парафины.

В работе [4] квантово-химическими расчетами было показано, что кислород в исследуемом оксихлориде рутения является электрофильным. В работах [5, 6] установлено, что электрофильный кислород может селективно окислять метан в метанол через образование метоксидных групп. Мы предполагаем, что оксихлорирование на $K_4Ru_2OCl_{10}$ также идет с участием электрофильного кислорода. Электрофильный кислород оксихлорида рутения, вероятно, участвует в образовании

алкоксидных групп, которые далее взаимодействуют с хлористым водородом с образованием монохлорированных углеводородов.

В оксихлориде рутения и катализаторе kat-2 методом РФЭС обнаружен мостиковый кислород с энергией связи в районе 531,7 эВ, что типично для электрофильного кислорода. Также показано, что катализатор kat-2 на своей поверхности содержит димерные кластеры, в которых два атомы рутения связаны через два или три мостиковых кислорода.

Для исследования механизма реакции оксихлорирования углеводородов был использован метод ИКС in situ. На предварительно вакуумированный катализатор kat-2 адсорбировали метан в смеси с хлористым водородом и кислородом при температуре 300°C, для сравнения показан спектр катализаторов с адсорбированным метанолом (рис. 1). После напуска метана на спектре наблюдаются полосы 1270, 2916, 2965, см⁻¹, такие же полосы видны после адсорбции метанола. Появление этих полос доказывает образование метоксигрупп на поверхности катализатора. Полосу 2480 см-1, вероятно, можно отнести к валентным колебаниям молекулы HCl, координированной на рутении и соседнем кислороде.

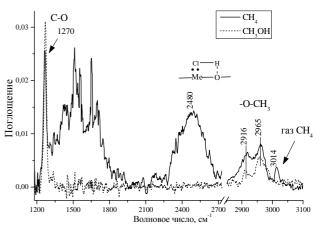


Рис. 1. ИК спектры адсорбированных метана (сплошная) в смеси с кислородом и хлористым водородом (2:1:1) при 300°С и метанола (прерывистая) при 200°С на поверхности катализатора kat-2.

При адсорбции этана в смеси с хлористым водородом и кислородом было обнаружено образование этоксигрупп. Полученные данные подтверждают предложенный нами механизм оксихлорирования углеводородов через образование алкоксидных групп, представленный на следующий схеме.

- 1) $C_nH_{2n+2} + 2O_e \rightarrow C_nH_{2n+1}-O_e + OH$
- $2) \qquad HCl + C_nH_{2n+1}\text{-}O_e \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl + OH$
- 3) $2OH \rightarrow O_e + \Box + H_2O$
- 4) $\Box + 1/2O_2 \rightarrow O_e$

где O_e — электрофильный кислород, \Box — кислородная вакансия.

Эта схема отражает роль электрофильного мостикового кислорода в реакции оксихлорирования.

В заключение можно сказать, что катализаторы на основе оксихлорида рутения открывают новые пути активации легких углеводородов.

Цитируемая литература

- [1] Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Луньков С.А., Мурашова О.П., Дасаева Г.С., Каталитический пиролиз хлористого метила для получения этилена и пропилена, *Катализ в промышленности*, № 2, стр. 3-4, 2009
- [2] Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Ковалев Е.В., Сукнев, А.П., Ларина, Т.В., Шалыгин А.С., Способ селективного каталитического оксихлорирования метана в метилхлорид. заявка на патент РФ № 2010129865, 2010
- [3] Гельбштейн А.И., Бакши Ю.М., Механизм и кинетика реакции окислительного хлоирирования углеводородов C_1 - C_3 , Журнал физической химии, т. 62, №10, стр. 2649-2666, **1988**
- [4] Paes L.W., Faria R.B., Machuca-Herrera J.O., Machado S.P., The linear μ-oxo-bis[pentachlororuthenate(IV)] anion. Molecular orbital calculations, *Inorganica Chimica Acta*, no. 321, pp. 22-26, **2001**
- [5] Sobolev V.I., Dubkov K.A., Panna O.V., Panov G.I., <u>Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM-5 surface</u>, *Catalysis Today*, vol. 24, pp. 251-252, **1995.**
- [6] Launay H., Loridant S., Nguyen D.L., Volodin A.M., Dubois J.L., Millet J.M.M., Vanadium species in new catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde: Activation of the catalytic sites, *Catalysis Today*, vol. 128, pp. 176-182, 2007

Изомеризация н-октана на высококремнеземном цеолите

<u>Шамсутдинова 1 А.Н.</u>, Величкина 2 Л.М., Госсен 1 Л.П., Восмериков 2 А.В.

 1 Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36 2 Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, Томск, пр. Академический, 4

selenet_1408@mail.ru

Каталитический риформинг является базовым процессом получения высокооктановых бензинов, но полученные по данной технологии моторные топлива своем составе высокое содержание ароматических углевородов, что приводит повышенному нагарообразованию двигателях внутреннего сгорания и выбросу в выхлопных газах канцерогенных веществ.

В связи с этим были повышены требования к качеству автомобильных бензинов: существенно снижено содержание ароматических углеводородов — до 35 об.%, в частности, бензола — не более 1 об.%, содержания серы — не более 50/10 ppm, олефинов — не более 18 об.% [1]. В свою очередь детонационная характеристика бензина должна быть увеличена до 95 пунктов.

Проблема получения бензина с высоким октановым числом и низким содержанием аренов нашла решение в изомеризации легких алканов бензиновой фракций.

В промышленности изомеризация пентан-гексановой фракции проводится с использованием би- или полиметаллических катализаторов. Чаще всего кислотным компонентом является оксид алюминия, для повышения кислотности которого используют добавку галогена (фтор или хлор), или сульфатированный оксид циркония с нанесенной платиной. Катализаторы, в основе которых лежит галогенированный оксид алюминия и сульфатированный оксид циркония, имеют более высокую кислотность, чем катализаторы на основе цеолитов, поэтому изомеризация фракции C_5 — C_6 протекает на таких системах при температуре ниже 150° C [2].

Недостатком каталитических систем, содержащих галоген или серу, является унос модификатора, что требует непрерывной «подпитки» катализатора модифицирующим веществом для поддержания стабильной активности катализатора. Кроме этого, технология предусматривает присутствие водорода в реакционной зоне, а изомеризации подвергается, как правило, только узкая фракция C_5 — C_6 , являющаяся ценным сырьем для нефтехимической промышленности.

Целью настоящей работы являлось изучение изомеризующей активности высококремнеземного цеолита типа пентасил в процессе превращения н-октана как модельного углеводорода, входящего в состав прямогонной бензиновых фракций нефти.

Цеолиты типа пентасил проявляют низкую чувствительность к каталитическим ядам, поэтому их использование в процессах нефтепереработки не требует глубокой гидроочистки углеводородного сырья и присутствия водорода в реакционной зоне.

Процесс превращения н-октана осуществлялся в присутствии цеолита семейства пентасил с силикатным модулем 60 в установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объемная скорость подачи сырья составляла $2\ v^{-1}$, температура процесса варьировалась от $260\ до$ $320^{\circ}C$, продукты реакции анализировали газохроматографическим методом.

Результаты, полученные при превращении н-октана, приведены на рис. 1 и 2.

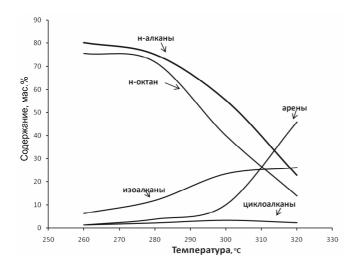


Рис. 1. Зависимость группового состава углеводородов от температуры процесса превращения н-октана.

Из представленных на рис. 1 данных видно, что при начальной температуре процесса в продуктах реакции преобладают н-алканы, из которых 75,6 мас.% приходится на непревращенный н-октан. Увеличение температуры процесса от 260 до 280°С не существенно влияет на изменение состава продуктов, а повышение температуры процесса до 320°С способствует более глубокому превращению н-октана, его непрореагировавшая доля составляет всего 13,8 мас.%.

Наибольший прирост в продуктах реакции при температурах 260 и 320°C дает содержание аренов (мас.%): бензол от 0,2 до 0,4; толуол от 0,2 до 6,1; ксилол от 0,8 до 17,3, соответственно. Уменьшение доли налканов (н-бутана от 3,2 до 1,2 мас.%, н-гексана от 5,1 до 3,4 мас.%) наиболее заметно в температурном диапазоне от 300 до 320°C.

Существенного изменения концентрации циклоалканов с увеличением температуры реакции не отмечено.

С повышением температуры реакции наблюдается рост доли изоалканов, представленных углеводородами от C_4 до C_{10} . Максимальное количество изомерных структур алканов получено при температуре 320° C, содержание налканов превысило 25 мас.%, но при этом концентрация ароматических углеводородов составляет около 50 мас.%.

Таким образом, наиболее существенные изменения в качественном и количественном составе продуктов превращения н-октана происходят в температурном интервале $300\text{-}320^{\circ}\mathrm{C}$.

Изменение состава углеводородов изостроения в зависимости от температуры процесса превращения ноктана представлено на рис. 2.

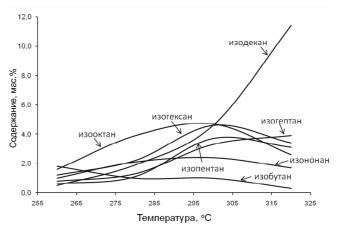


Рис. 2. Зависимость состава алканов изостроения от температуры процесса превращения н-октана.

На рис. 2 отчетливо видно, что содержание изооктана проходит через максимум при температуре 300°C и составляет 4.7 мас.%, что онжом объяснить изомеризацией углеродного скелета н-октана. С ростом температуры в продуктах реакции увеличивается доля изопентанов от 0,6 до 3,7 мас.% и изогексанов от 1,2 до 4,6 мас.% При температуре 320°C значительно возрастает содержание изодекана и составляет 11,4 мас.%. Возможно, при температуре выше 300°C, наряду с изомеризацией н-октана, происходит его крекинг, продукты которого при взаимодействии приводят к удлинению углеродной цепи. Увеличение прироста изогептана во наблюдается всем температурном диапазоне процесса. Значительного образования изобутана и изононана не происходит, их доля составляет 1,8 и 2,4 мас.%, соответственно.

Таким образом. на основании проведенных исследований установлены оптимальные **V**СЛОВИЯ (скорость подачи исходного сырья и температура) изомеризации н-октана, используемого В качестве модельного углеводорода. При объемной скорости подачи сырья 2 ч-1 максимальный выход углеводородов изостроения наблюдается при температуре процесса 300-320°С. Дальнейшее повышение температуры реакции приводит К росту ароматизирующей активности цеолитного катализатора. Данные, полученные модельной реакции, могут быть использованы при исследовании процесса изомеризации реального сырья (прямогонной бензиновой фракции) цеолитсодержащем катализаторе.

- [1] Агабеков В.Е., Сеньков Г.М., Каталитическая изомеризация легких парафиновых углеводородов, Катализ в промышленности, № 5, стр. 31-41, 2006
- [2] Абрамова А.В. Разработка катализаторов гидрооблагораживания бензиновой фракции синтеза Фишера-Тропша, Технологии нефти и газа, № 6, стр. 19-27, 2009

Каталитическое влияние добавки порошка хрома на горение нанопорошка алюминия в воздухе

Сморыгина К.С, Роот Л.О., Ильин А.П.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр.Ленина, 30

kristina-smorygina@mail.ru

Исследование процессов горения нанопорошков металлов позволило открыть неизвестные ранее закономерности, главная из которых — нитридообразование в воздухе — имеет значительные перспективы применения в науке и технике XXI века.

Проблема реакционной способности молекулярного азота остается актуальной по ряду причин [1]. Он является основным компонентом земной атмосферы и участвует в биохимических процессах. В последние годы резко возрастает использование воздуха в высокотемпературных процессах: при сжигании топлив на тепловых станциях, в двигателях внутреннего сгорания, при крупных техногенных и природных пожарах, в ряде промышленных производств и т.д.

Долгое время проблема образования и стабилизации нитридов путем связывания азота воздуха решалась в направлении поиска катализаторов и сильных восстановителей для получения азотсодержащих соединений при комнатной температуре [2].

С целью изучения возможности регулирования интенсивности нитридообразования было исследовано влияние ряда добавок на процесс и продукты горения нанопорошка (НП) алюминия в воздухе. Выбор добавок ограничивался их небольшим содержанием, чтобы избежать взаимодействие алюминия с добавкой, а не с воздухом. Интерес представляет исследование каталитической активности добавок.

Характеристики порошков и методики исследования

Порошок хрома. В работе был использован порошок хрома марки ПХ1С, полученный методом распыления расплава хрома в среде аргона при атмосферном давлении. Размер частиц порошка не превышает 40 мкм. Порошок представляет собой округлые неограненные частицы неправильной формы. Насыпная плотность 2,25 г/см³. Площадь удельной поверхности составляет ~0,03 м²/г. Порошок хрома имел серый цвет. Содержание элементного хрома в порошке составляет 99,4%. Температура начала окисления порошка хрома превышает 450°С.

Нанопорошок алюминия. Основу исследуемых смесей составлял НП алюминия, полученный с помощью электрического взрыва алюминиевых проводников в среде

газообразного аргона [4]. Нанопорошок получали на опытно-промышленной установке «УДП-4Г» НИИ высоких напряжений, г. Томск (Россия). Схема установки приведена на рис. 1.

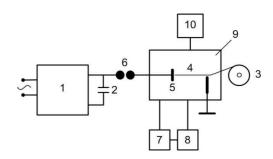


Рис. 1. Схема электровзрывной установки УДП- 4Γ : 1 – источник питания; 2 – накопитель энергии; 3 – механизм подачи проволоки; 4 – взрываемый отрезок проволоки; 5 – высоковольтный электрод; 6 – коммутатор; 7 – накопитель; 8 – вентилятор; 9 – камера; 10 – система газового снабжения.

Продукты сжигания смесей нанопорошка алюминия с порошком хрома

Приготовленные смеси заданного состава были подожжены в воздухе. Горение порошка хрома в воздухе не удалось инициировать с помощью нагретой электрическим током нихромовой спирали. Согласно РФА, состав продуктов горения смесей НП алюминия с порошком хрома представлен следующими фазами: нитрид алюминия (AlN), оксинитрид алюминия (Al $_3$ O $_3$ N), альфа-оксид алюминия (α -Al $_2$ O $_3$), несгоревшие металлы (Al 0 и Cr 0) и интерметаллид состава (Al $_3$ Cr $_5$). Наиболее интересен факт присутствия нитридов хрома (Cr $_2$ N, CrN), что свидетельствует о явлении связывания азота воздуха d-элементом VI группы, которое было обнаружено впервые в работе [3].

Согласно результатам электронной микроскопии значительная по объему часть промежуточных продуктов сгорания в воздухе исследуемых смесей представляла собой нитевидные кристаллы диаметром 0,1-0,5 мкм и длиной несколько десятком мкм, образованные из газовой фазы (рис. 2).

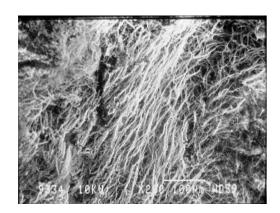


Рис. 2. Микрофотография продуктов сгорания смеси НП алюминия с порошком хрома.

Выводы по проделанной работе

2.Методами электронной микроскопии, дифференциального термического и рентгенофазового анализов изучены продукты сгорания нанопорошка алюминия и его смесей с порошком хрома. В работе использован грубодисперсный порошок хрома марки ПХ1С и нанопорошок алюминия, полученный с помощью электрического взрыва проводников в аргоне.

3. Установлено, что добавка порошка хрома в нанопорошок алюминия повышают выход нитрида

алюминия в сравнении с оксидом алюминия максимально в 2 раза.

4.Практический выход AlN достигает 66% при горении НП алюминия с добавкой порошка хрома, а без добавки – 50%. Согласно полученным результатам, увеличение выхода AlN в 2 раза в присутствии добавки порошка хрома предполагает накопление нитрида и уменьшение теплового эффекта.

5.Установлено, что при температуре выше 2000°С процесс окисления алюминия до оксидов остается экзотермическим, а до нитрида — эндотермическим: вероятно, их чередование приводит к колебательным процессам: к повышению-понижению температуры (± 200°С), скорости увеличения массы и др.

Цитируемая литература

- [1] Чатт Дж., Ричардс Л., Новое в химической фиксации азота, М.: Мир, 304 с., 1983
- [2] Рипан Р., Четяну И., Неорганическая химия, т. 2, М.: Мир, 871 с., 1971
- [3] Толбанова Л.О., Синтез керамических нитридсодержащих материалов сжиганием в воздухе смесей нанопорошка алюминия с нанопорошками W и Мо и порошком Ст: Дис. ... канд. техн. наук, Томск, 175 с., 2007
- [4] Назаренко О.Б., Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение, Томск: Изд-во Том. ун-та, 148 с., 2005

Каталитическая переработка попутного нефтяного газа для питания энергоустановок

<u>Снытников</u> 1,2,3 <u>П.В.</u>, Зырянова 1,2,3 М.М., Амосов 1,2 Ю.И., Беляев 1,2 В.Д., Киреенков 1,2 В.В., Кузин 1,2 Н.А., Кириллов 1,2,3 В.А., Собянин 1,2 В.А.

¹Учреждение Российской академии наук Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Общество с ограниченной ответственностью «УНИКАТ», Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

pvsnyt@catalysis.ru

Проблема переработки попутного нефтяного газа (ПНГ) в настоящее время остается одной из важных задач развития нефтегазового комплекса России. Так, например, по данным компании "СИБУР", в 2010 году производство ПНГ составило 65 млрд. кубометров. Из них около 31,6 млрд. кубометров было переработано на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) с получением целого спектра продуктов нефтехимии (каучуков, пластмасс, компонентов высокооктановых бензинов и др.), 8,5 млрд. кубометров – поставлено потребителям, 9,7 млрд. кубометров пошло на собственные нужды и 15,7

млрд. кубометров – сожжено, что составляет примерно 24% от добытого $\Pi H \Gamma$ [1].

Сложность утилизации попутных нефтяных газов в России обусловлена удаленностью и растянутостью районов нефтедобычи, а также высокой стоимостью постройки транспортной инфраструктуры в условиях севера. Попутный газ — это относительно высококалорийный газ переменного состава. Так, типичный его состав следующий: метан — 50-70%, этан — 5-10%, пропан-бутан — 5-10%, ШФЛУ (широкая фракция легких углеводородов) — 1-5%, азот — 1-10%, углекислый

газ - 1-10%. Такое содержание отличных от метана соединений не позволяет закачивать попутный газ в магистральные газопроводы и использовать напрямую в качестве монотоплива для энергоустановок генерации электроэнергии. Низкое содержание пропан-бутана и ШФЛУ вместе специфической культурой co производства, ориентированной на добычу нефти, делает утилизацию попутного нефтяного газа на ГПЗ, в особенности с удаленных скважин с низким газовым фактором (менее 100 м³ газа на тонну добытой нефти), экономически не рентабельным. Типичная российского севера и Сибири удаленность мест добычи нефти от промышленных центров и мест компактного проживания населения ограничивает варианты использования попутного газа В основном чисто энергетическим направлением: генерации ДЛЯ электроэнергии, которую можно использовать как для местных нужд, так и передавать на большие расстояния.

Прямое использование попутного газа в качестве монотоплива в устройствах генерации электроэнергии (газопоршневых двигателей, газотурбинных установках) не представляется возможным по причинам низкого содержания метана, переменного состава попутных газов, интенсивного саже и смолообразования, приводящего к значительному уменьшению ресурса и в конечном итоге выходу из строя двигателей.

Для решения этой проблемы предложено проводить предварительную каталитическую паровую конверсию углеводородных компонентов ПНГ [2-5] с получением метано-водородной смеси, которая может быть использована в качестве топлива в энергоустановках.

Лабораторные исследования реакций паровой конверсии легких углеводородов в метано-водородные смеси проводили на каталитической установке в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении. Температуру в реакторе определяли по показаниям хромель-алюмелевой термопары, помещенной в центр слоя катализатора. Концентрации газов на входе и выходе из реактора определяли при помощи хроматографа.

В качестве модельной использовали смесь состава: 11 об.% пропана, 22 об.% метана, 67 об.% воды. Были отработаны процессы восстановления катализатора (в смеси 8 об.% $\rm H_2$ в Ar, синтез-газом, непосредственно реакционной смесью). Для предотвращения конденсации паров воды, находящейся в смеси в большом количестве, сначала реактор нагревали до 120° C в аргоне, после чего подавали реакционную смесь.

В качестве катализаторов были изучены никель- и рутений-содержащие системы. На самом активном катализаторе полная конверсия пропана наблюдалась уже при 280° С при объемной скорости потока 3100° ч⁻¹.

Ключевое значение на активность катализаторов оказывает процесс восстановления. Так, при проведении восстановления катализаторов непосредственно в реакционной среде полная конверсия пропана наблюдалась при температурах на 40-70°С выше, чем при восстановлении смесью водорода с аргоном. Тем не

менее, восстановление реакционной смесью имеет ряд практических преимуществ, связанных с более простым процессом запуска каталитического реактора в полевых условиях.

При проведении ресурсных испытаний наиболее активного катализатора в течение нескольких десятков часов при температуре 320° С и начальной скорости потока 3100 ч^{-1} удавалось стабильно получать на выходе из реактора метано-водородную смесь состава (в расчете на сухой газ): $4 \text{ об.} \% \text{ H}_2, 85 \text{ об.} \% \text{ CH}_4, 10 \text{ об.} \% \text{ CO}_2, 1 \text{ об.} \% \text{ C}_3\text{H}_8$. Дальнейшее увеличение температуры приводило к увеличению количества водорода в смеси и уменьшению концентрации метана за счет протекания реакции его паровой конверсии, при полной конверсии пропана.

Был разработан и испытан прототип каталитического конвертера попутного нефтяного газа, рассчитанного на производительность $10~{\rm m}^3/{\rm ч}~\Pi{\rm H}\Gamma$. Испытания были проведены на реальном $\Pi{\rm H}\Gamma$, идущем на нужды потребителей. Результаты испытаний реактора, функционирующего при температуре $330^{\rm o}{\rm C}$, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний реактора при 330°C

Компонент	Количество в исходном ПНГ, об.%	Количество в газе после реактора, об.%	Конверсия, %
Метан (СН ₄)	74,4	82,3	=
Этан (C ₂ H ₆)	10	0,3	95
Пропан (C_3H_8)	8,4	0,1	98,5
Бутаны (С ₄ Н ₁₀)	3,4	0,02	>99
Пентаны (C ₅ H ₁₂)	0,8	0,001	>99
Гексаны (С ₆ Н ₁₄)	0,2	0,001	>99
Углекислый газ (CO ₂)	2,8	10,3	-
Водород (Н2)	0	7	-

Как исходный, так и конвертированный ПНГ были использованы для питания энергоустановки на основе газопоршневого двигателя внутреннего сгорания МТЭС-30, номинальной мощностью 36 кВт.

При работе на исходном попутном нефтяном газе наблюдалось снижение электрической мощности энергоустановки на 8 кВт (т.е. потеря мощности ~22%), а также наличие "дымности" в отходящих газах, что связано с неполным сгоранием топлива.

При переходе на метано-водородную смесь, полученную паровой конверсией ПНГ, произошло повышение мощности газопоршневого двигателя на 21% (практически до максимально возможной). Значительно снизились концентрации СО, СН, O_2 , в отходящих газах — произошло увеличение полноты сгорания топлива.

Наблюдалось улучшение динамических характеристик двигателя и режимов его работы, двигатель устойчиво держал частоту вращения коленчатого вала, нормализовались температурные параметры.

Таким образом, проведение предварительного конвертирования попутного газа в метано-водородные смеси является перспективным направлением утилизации ПНГ.

Благодарности

Работа финансовой выполнена при частичной поддержке гранта МК-5602.2010.3, государственного контракта №P1015 ΦЦП "Научные и научнопедагогические кадры инновационной России 2009-2013", и государственного контракта №16.516.11.6006 ФЦП «Исследования И разработки приоритетным ПО направлениям развития науки и техники».

Цитируемая литература

- [1] Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Амосов Ю. И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И., Устройство переработки попутных нефтяных газов, Патент № 99779 от 27.11.**2010**
- [2] Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Амосов Ю. И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И., Устройство подготовки попутных нефтяных газов для использования в энергоустановках, Патент № 99780 от 27.11.2010
- [3] Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Амосов Ю. И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И., Способ работы устройства переработки попутных нефтяных газов, Заявка на патент РФ 2010127225 с приоритетом от 05.07.2010, Решение о выдаче от 01.09.2011
- [4] Снытников П.В., Кириллов В.А., Собянин В.А., Беляев В.Д., Кузин Н.А., Киреенков В.В., Амосов Ю. И., Полянская Т.В., Попова М.М., Потемкин Д.И., Способ работы устройства подготовки попутных нефтяных газов для использования в энергоустановках, Заявка на патент РФ 2010127226 с приоритетом от 05.07.2010, Решение о выдаче от 02.09.2011

Превращение этана в ароматические углеводороды на Zn-содержащих пентасилах

<u>Трушков 1 П.В.</u>, Восмериков 2 Л.Н., Барбашин 2 Я.Е., Восмериков 2 А.В.

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36 ²Учреждение Российской академии наук Институт химии нефти СО РАН, Томск, пр. Академический, 4

trushkov_91@mail.ru

Каталитические процессы позволяют вовлекать в производство моторных топлив и других ценных химических продуктов широкий круг разнообразного углеродсодержащего вопрос сырья. При этом использования легких углеводородов является особенно конкурентоспособности важным лля повышения российских нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий. Возможным направлением их применения является переработка газообразных углеводородов С2-С5 в жидкие продукты на цеолитсодержащих катализаторах. Основные требования, которые предъявляются современным каталитическим системам - это высокая активность и селективность, длительный срок службы, стойкость к отравлению, высокая термическая стабильность и механическая прочность. Повысить селективность образования ароматических углеводородов из низших алканов С2-С5 можно путем введения в цеолит различных промотирующих добавок [1-3].

Целью данной работы явилось изучение закономерностей превращения этана на цеолитном катализаторе, модифицированном цинком.

Для приготовления катализаторов использовали водородную форму высококремнеземного цеолита (ВКЦ) семейства пентасила с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3=40$. Цинк вводили методом пропитки цеолита водным раствором азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Концентрацию цинка (в пересчете на металл) в цеолите варьировали от 0,5 до 10 мас.%.

Превращение этана изучали на установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 500-650°С и объемной скорости подачи этана 500 ч⁻¹. Образующиеся газообразные и жидкие продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Для оценки каталитической активности образцов определяли степень превращения этана, а также рассчитывали выход и селективность образования газообразных и жидких продуктов.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе «С» фирмы МОМ (Венгрия) в интервале $20\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ со скоростью нагрева 10 град/мин.

В таблице приведены данные по влиянию концентрации Zn на степень конверсии этана, выход и селективность образования продуктов.

Немодифицированный цеолит проявляет невысокую активность в превращении этана в ароматические углеводороды. В образующихся на нем продуктах содержится большое количество метана и этилена. Основными жидкими продуктами ароматизации этана на Zn-содержащих пентасилах являются бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, а также более высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. Введение в цеолит всего 0,5% Zn приводит к заметному увеличению степени конверсии этана и выхода ароматических углеводородов. Повышение содержания цинка в цеолите до 3,0% приводит к дальнейшему увеличению общей (оцениваемой по степени превращения этана) и ароматизирующей активности катализатора. Так, на образце 3,0% Zn/НВКЦ конверсия этана составляет 55,1%, а выход ароматических углеводородов достигает 29,5%. Выход ароматических углеводородов увеличивается, преимущественно, 38 счет роста образования нафталиновых углеводородов. Дальнейшее повышение концентрации шинка В цеолите приводит незначительному изменению его каталитических свойств в процессе ароматизации этана.

Таблица. Влияние концентрации цинка в цеолите на основные показатели процесса ароматизации этана на Zn-пентасилах $(600^{\circ}\text{C}, 500 \text{ y}^{-1})$.

(000 0, 500 1).					
Концентрация	Χ,	Y,	S_{Apy_B} ,	S_{CH4} ,	S_{C2H4} ,
Zn,%	%	%	%	%	%
-	7,5	1,8	24,4	38,2	27,8
0,5	25,4	16,3	64,2	7,8	13,7
1,0	36,6	25,7	70,4	5,9	8,6
2,0	51,2	27,9	53,5	28,0	4,9
3,0	56,1	32,2	57,4	30,9	3,6
5,0	56,0	30,9	55,2	32,1	4,9
7,0	55,3	29,5	53,3	38,2	4,1
10,0	53,3	27,9	52,4	33,9	6,2

Примечание: X — степень превращения этана; Y — выход аренов; $S_{\mathrm{Apy_{B}},\ S_{\mathrm{CH4}}}$, S_{C2H4} — селективность образования ароматических углеводородов, метана и этилена, соответственно.

Таким образом, наиболее оптимальной концентрацией цинка в цеолите является 3,0%. Дальнейшее повышение содержания цинка в катализаторе является нецелесообразным, т.к. это не приводит к улучшению его каталитических свойств.

Катализатор 3,0% Zn/НВКЦ испытывали на продолжительность его стабильной работы в процессе ароматизации этана на стендовой установке проточного типа. Результаты исследований приведены на рис. 1.

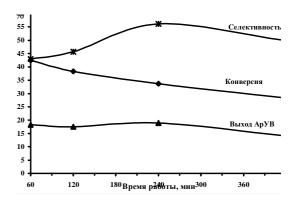


Рис. 1. Зависимость конверсии этана, выхода и селективности образования ароматических углеводородов от времени работы катализатора 3,0% Zn/HBKЦ ($T=600^{\rm o}$ C, $W=500~{\rm q}^{-1}$).

Как видно из приведенных на рис. 1 данных, с увеличением продолжительности работы катализатора наблюдается плавное снижение конверсии этана. При этом выход ароматических углеводородов в течение 240 мин работы катализатора изменяется незначительно и составляет ~18-19%, после чего наблюдается небольшое его снижение. Селективность образования ароматических углеводородов изменяется от 43 до 56%.

По данным дифференциально-термического анализа для данного образца установлено наличие экзоэффекта в области температур 490-710°C с ярко выраженным экстремумом при 608°C, что свидетельствует о наличии узкого спектра коксовых отложений (рис. 2). Количество кокса, образующегося на поверхности катализатора за 420 мин его работы, составляет 6,2%. Таким образом, на Znсодержащих цеолитных катализаторах образуется относительно небольшое количество коксовых отложений, которые характеризуются невысокой степенью конденсированности.

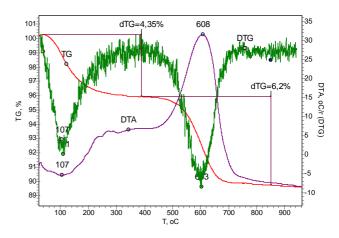


Рис. 2. Кривые ДТА и ДТГ коксовых отложений катализатора 3,0% Zn/HBКЦ после 420 минут работы.

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что Zn-содержащие цеолитные катализаторы обладают высокой каталитической активностью, селективностью и стабильностью в процессе ароматизации этана. Наиболее эффективным

катализатором данного процесса является цеолит, содержащий 3,0% цинка.

Цитируемая литература

[1] Дергачев А.А., Лапидус А.Л., Каталитическая ароматизация низших алканов, *Росийский химический журнал*, т. LII, № 4, стр. 15-21, **2008**

- [2] Восмерикова Л.Н., Рябова Н.В., Восмериков А.В., Синтез, кислотные и каталитические свойства элементоалюмосиликатов в процессе ароматизации низших алканов, *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 2, стр. 35-39, **2008**
- [3] Лапидус А.Л., Дергачев А.А., Костина В.А., Силакова А.А. Ароматизация этана на Ga-Pt-цеолитах семейства пентасила, *Нефтехимия*, т. 48, № 2, стр. 83-86, **2008**

Восстановление платиновых катализаторов процесса дегидрирования высших парафинов

Трусов А.В., Иванов С.Ю., Романовский Р.В.

Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30

Alexy trusov@mail.ru

Во многих процессах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности используются катализаторы на основе платины в виду их активности в реакциях гидрирования и дегидрирования углеводородов [1]. Данные катализаторы используются в процессах каталитического риформинга, изомеризации, гидрирования, дегидрирования углеводородов.

В ходе рабочего цикла катализатора происходит снижение его активности и, как следствие, товарных качеств получаемой продукции. Основной причиной дезактивации катализаторов является закоксовывание и блокировка активных центров коксогенными структурами (КГС).

Платиновые катализаторы являются дорогостоящими, поэтому по истечении рабочего цикла проводят их регенерацию. Наибольшее распространение получил процесс регенерации катализаторов процесса риформинга, как одного из основных процессов получения высокооктановых бензинов в России. Процесс ведется в три стадии – выжиг кокса, оксихлорирование. На первой стадии происходит освобождения заблокированной активной поверхности катализатора, две последние стадии необходимы для восстановления дисперсного состояния и стабилизации активных центров контакта [2].

Известные катализаторы процесса дегидрирования высших парафинов на производстве как правило не регенерируются, по окончании рабочего цикла проводится замена на новый. Проведенный патентный обзор показал, что на данный момент не имеется эффективных методов регенерации катализаторов данного типа.

Целью работы является разработка способа восстановления активной поверхности катализаторов дегидрирования высших парафинов, отработавших рабочий цикл.

На установках процесса дегидрирования применяются платиновые промотированные катализаторы, носителем являются модификации Al_2O_3 .

Процессы риформинга и дегидрирования имеют сходные механизмы реакций образования кокса на поверхности катализаторов, близкую природу как активного компонента, так и носителя. Поэтому условия процесса регенерации должны быть сходны для обоих типов катализаторов. В ходе процесса необходимо освободить поверхность катализатора от кокса и восстановить высокодисперсную структуру активных центров.

Пробная регенерация катализаторов дегидрирования высших парафинов проводилась на установке процесса каталитического риформинга Л-35-11/600. Были восстановлены два типа катализаторов данного процесса – ОБР_А и ОБР_Б. В ходе регенерации осуществлялась стадия выжига кокса: в реактор с дезактивированным катализатором подается воздух с ограниченным содержанием кислорода (рис. 1), при этом проводится подъем температуры до пикового значения (510°С) и выдержка катализатора при данной температуре (рис. 2).

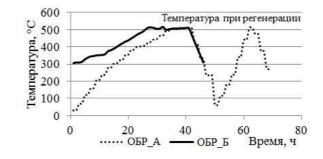


Рис. 1. Температурный режим в процессе регенерации катализаторов дегидрирования высших парафинов

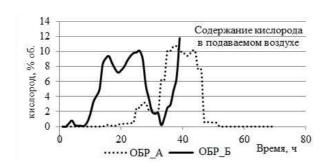


Рис. 2. Содержание кислорода в подаваемом воздухе

После проведения процесса катализатор ОБР_А вышел на режим и проработал 45 суток (гарантированный производителем минимальный срок службы нового катализатора), а при запуске катализатора ОБР_Б в течение 5 суток не удалось добиться удовлетворяющих параметров работы установки.

Был проведен термогравиметрический анализ образца катализатора ОБР_Б. Анализ полученных результатов подтверждает, что кокс с поверхности катализатора был выжжен полностью, экстремальные значения теплового потока при дериватографии относятся к области температур до 300°C (Рис. 3).

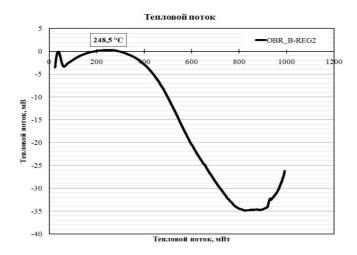


Рис. 3. Зависимость теплового потока от температуры при термогравиметричском анализе отработавшего после регенерации катализатора ОБР Б

Проведенные исследования свойств катализатора ОБР_Б показали, что дисперсность платины сохранилась на значительном уровне (91%) [3], удельная поверхность и общий объем пор так же изменились незначительно (табл. 1), но активность полностью не восстановилась. Возможно, причиной снижения активности катализатора

является нарушение структуры биметаллических кластеров на его поверхности, приводящее к снижению удельной активности платины в реакциях дегидрирования.

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности по БЭТ ($S_{\rm БЭТ}$), общего объема (V) и среднего размера (D) пор катализатора ОБР Б.

Образец	$S_{E\ni T}$, M^2/Γ	V, см ³ /г	D, A
Отработанный	37	0,151	164
Регенерированный	35,5	0,157	177
Регенерированный и отработанный	34,6	0,155	178

С целью восстановления активности платины возможно использовать стадию окислительного хлорирования катализатора, это позволит редиспергировать металл на поверхности носителя. Разработка методики для данной стадии является следующим этапом развития настоящей работы.

Выводы

Таким образом, показано. что проводить восстановление катализаторов дегидрирования высших парафинов можно основываясь на принципах регенерации катализаторов риформинга. Кокс c поверхности катализатора полностью удаляется на стадии выжига при максимальной температуре процесса 510°C. Стадия выжига не влияет на значения удельной поверхности катализатора. Кроме того, необходимо проводить стадию окислительного хлорирования для наиболее полного восстановления активности катализатора.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Иванчиной Э.Д. за руководство научной работой.

- [1] Баннов П.Г., Процессы переработки нефти, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 224 с., **2000**
- [2] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С., Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования, Томск: Изд-во ТПУ, 170 с., 2004
- [3] Иванов С.Ю., Занин И.К., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Моделирование процесса регенерации Рtкатализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов, Известия Томского политехнического, № 9, стр. 96-99, 2011

Катализ реакции окисления диэтилдитиокарбамата водорастворимыми порфиринами

Вашурин А. С., Пуховская С. Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153460, пр. Фридриха Энгельса 7

asv_87 @mail.ru

Использование макрогетероциклических соединений — порфиринов и фталоцианинов в качестве катализаторов органических реакций окисления меркаптанов и тиолов широко описано в литературе [1-2], однако в большинстве случаев катализ сводится не к собственно порфиринам — лигандам, а их металлокомплексам. Это обусловливает механизм каталитического действия данных соединений. До недавнего времени предполагалось, что лишь металлокомплексы этих соединений могут катализировать реакции окисления серосодержащих соединений, например дитиокарбоматов, за счет экстракоординации.

В работе исследовали катализ реакции окисления диэтилдитиокарбамата в водной среде (рис. 1).

$$2 \xrightarrow[C_2H_5]{C_2H_5} N - C - S - Na \xrightarrow[S]{O_2, \text{ kat}} C_2H_5 \\ -2NaOH \xrightarrow[C_2H_5]{C_2H_5} N - C - S - S - C - N \xrightarrow[S]{C_2H_5} C_2H_5$$

Рис. 1. Реакция окисления диэтилдитиокарбамата натрия.

Для проведения реакции готовили водный раствор диэтилдитиокарбамата с концентрацией $5\cdot 10^{-3}$ моль/л. Раствор помещался в термостатируемую ячейку (измерения проводили при 25° C). Из исследуемого раствора отбиралась контрольная проба и к нему добавляли катализатор, начинали подачу кислорода воздуха. Через промежутки времени из раствора отбирались пробы.

Рис. 2. Структурная формула Н2ТРуР.

Контроль протекания реакции окисления диэтилдитиокарбамата осуществляли с помощью комплексообразования данного соединения с ионами Cu^{2+} , для этого к каждой пробе добавляли 0,1 М раствор сульфата меди. Далее проводили экстрагирование комплекса в хлороформе и регистрировали электронные спектры поглощения (ЭСП).

В качестве катализаторов использовали 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина тетратозилат (H_2 TPyP) (рис. 2) и его кобальтовый комплекс (CoTPyP).

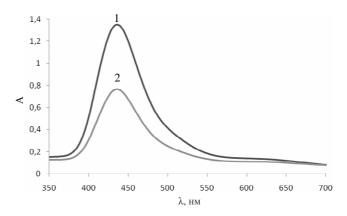


Рис. 3. ЭСП медного комплекса диэтилдитиокарбамата натрия 1) до начала и 2) через 50 мин подачи кислорода воздуха в присутствии CoTPyP.

Известно, что в отсутствии катализатора реакция, описанная выше, в водной среде не протекает [3]. При пропускании кислорода воздуха через исследуемый водный раствор диэтилдитиокарбамата в присутствии катализатора Н₂ТРуР в течение 50 минут происходит падение интенсивности полосы поглощения при $\lambda=440$ нм (рис. 3), которая отвечает образованию комплекса диэтилдитиокарбаматом и ионами добавленными в раствор, что свидетельствует о снижении концентрации исходного реагента в реакционной смеси. При этом его концентрация уменьшается на величину порядка 25-30%, в то время как при аналогичных исследованиях в присутствии катализатора СоТРуР падение интенсивности полосы поглощения в области 440 нм более значительно, количество диэтилдитиокарбамата уменьшается на 55-60%. Полученные данные согласуются литературными сведениями о каталитической активности металлокомплексов порфиринов, но в тоже время показывают достаточно хорошие каталитические возможности порфиринов-лигандов. Механизм каталитического действия СоТРуР, вероятнее всего, связан именно с возможностью экстракоординации диэтилдитиокарбамата на центральном ионе металлопорфирина.

Расчеты эффективных констант реакции проводили по уравнению: $k_{3\varphi\varphi}=1/\tau\cdot\ln(c_0/c)$, где c_0 – исходная концентрация диэтилдитиокарбамата, c – концентрация диэтилдитиокарбамата в момент времени τ , τ – время. Значения эффективных констант реакции $k_{3\varphi\varphi}$ $_{12TPyP}=7\cdot10^{-3}$ мин $^{-1}$, $k_{3\varphi\varphi}$ $_{12TPyP}=15\cdot10^{-3}$ мин $^{-1}$ находятся в пределах известных для металлопорфиринов данных [4].

Таким образом, в работе на примере реакции окисления диэтилдитиокарбамата получены данные о возможности катализа органических реакций не только металлокомплексами макрогетероциклических соединений, но и порфиринами-лигандами. При этом

дальнейшее исследование механизмов каталитического действия порфиринов и влияния структуры макрогетероцикла на механизм каталитического действия позволит не только решить ряд фундаментальных задач, но и расширить области практического применения порфиринов.

Цитируемая литература

- [1] Тарасевич М.Р., Радюшкина К.А., Катализ и электрокатализ металлопорфиринами, М.: Наука, 168 с., **1982**
- [2] Thomas A.L., The phthalocyanines. Research and Application, Boca Raton: CRC Press, 321 p., 1990
- [3] Титова Г.Ф., Ананьева Т.А., Бородкин В.Ф., Каталитическое окисления диэтилдитиокарбамата кислородом воздуха, Вопросы кинетики и катализа, Межвузовский научный сборник, Иваново, стр. 47-50, 1976
- [4] Пимков И.В., Окисление диэтилдитиокарбамата порфиразиновыми катализаторами, закрепленными на поверхности полипропилена, дисс. канд. хим. наук, Иваново, 2007

Разработка реактора и катализатора избирательного метанирования СО

<u>Зырянова^{1,2} М.М.</u>, Снытников^{1,2} П.В., Амосов^{1,2} Ю.И., Кузьмин¹ В.А., Шигаров^{1,2} А.Б., Кириллов^{1,2} В.А., Веньяминов^{1,2} С.А., Собянин^{1,2} В.А.

 1 Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5 2 Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

popovamm@catalysis.ru

Для питания низкотемпературных топливных элементов на основе полимерной протонообменной мембраны (ПОМТЭ) может быть использован как чистый водород, что не всегда оправдано с точки зрения безопасности и удобства его хранения, так и водородсодержащие смеси, получаемые, например, в ходе конверсии углеводородного сырья с последующей паровой конверсией СО. Однако, получаемая газовая смесь содержит в своем составе остаточный СО (0,5-2 об.%), являющийся каталитическим ядом для анода ПОМТЭ в концентрациях, превышающих 100 ppm.

Избирательное метанирование СО в присутствии CO_2 является одним из перспективных методов удаления монооксида углерода из водородсодержащей газовой смеси. В отличие от реакции предпочтительного окисления СО, при проведении метанирования не требуется добавление O_2 (воздуха) (что упрощает конструкцию реактора), газовая смесь не разбавляется азотом, а снижение концентрации СО до уровня <100 ppm возможно в широком температурном интервале. Получаемый метан является инертом для Π OMT Θ и

может быть переработан в дожигателе анодных газов. Концентрация СО в водородсодержащем газе невысока (0,5-2 об.%), так что для проведения реакции метанирования СО требуется небольшое количество водорода.

Основной проблемой является высокое содержание в газовой смеси CO_2 (~ 20 об.%), который также может реагировать с водородом, приводя к большим потерям последнего. Кроме того, реакция, обратная паровой конверсии CO, может приводить к увеличению CO в смеси. Поэтому необходимо разработать высокоселективный катализатор, позволяющий проводить глубокое удаление CO, не затрагивая CO_2 .

Основной целью данной работы была оптимизация структуры и состава активных и высокоселективных никель-цериевых катализаторов, предложенных нами ранее [1, 2] для реакции избирательного метанирования CO в водородсодержащих газовых смесях в присутствии CO_2 , а также дизайн реактора метанирования.

Реакция избирательного метанирования CO была исследована в проточном реакторе с хроматографическим

анализом продуктов реакции. В ходе проведения экспериментов были определены зависимости каталитических характеристик, таких как активность и селективность, от температуры, состава входной смеси и скорости потока. Условия экспериментов: скорость входящего потока газовой смеси (GHSV) варьировалась в диапазоне $5000-80000~\rm q^{-1}$, температура $-160-400^{\rm o}{\rm C}$.

Показано, что наиболее эффективной системой для реакции избирательного метанирования СО оказался 10 мас.% Ni/CeO $_2$ катализатор, позволяющий снижать концентрацию СО до уровня <100 ppm в широком температурном интервале с высокой селективностью (рис. 1).

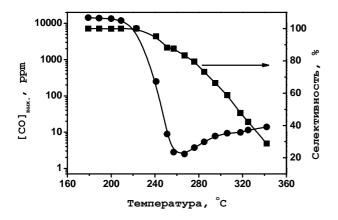


Рис. 1. Температурные зависимости выходной концентрации CO и селективности 10 мас.% Ni/CeO $_2$ катализатора в реакции избирательного метанирования CO. Состав входной газовой смеси (об.%): CO $_2$ - 20, H $_2$ O $_2$ O - 10, H $_3$ O - 6аланс. GHSV = $_4$ OOOO $_4$ U

Так как реакция избирательного метанирования СО высокоэкзотермична, то для поддержания высокой селективности процесса необходима организация эффективного теплоотвода. Для этой цели, 10 мас.% Ni/CeO₂ катализатор был нанесен на плоские и гофрированные стальные сетки саржевого плетения, чередование которых позволило получить систему с реакционными каналами. Эта система была размещена в специально сконструированном милликанальном реакторе (рис. 2).



Рис. 2. Милликанальный реактор со структурированным 10 мас.% Ni/CeO $_2$ катализатором избирательного метанирования СО

Данный реактор метанирования стыковался реактором паровой конверсии CO. образуя интегрированный блок конверсии СО (ИБКСО), который в свою очередь крепился к уже имеющемуся реактору паровой конверсии СН₄, на который шла подача исходной газовой смеси метана и воды. Испытания реактора показали возможность снижения концентрации СО до уровня <100 ррт при поддержании температуры на выходе из реактора менее 300°C. Испытания проводили при скорости подачи синтез-газа 8 м³/ч, объеме реактора метанирования 3 л, загрузке катализатора - 0,32 кг и составе поступающего синтез-газа (об.%): $H_2O - 17.7$; CO_2 -15.8; CO -0.78; H₂ -65.5; CH₄ -0.2.

Результаты проведенных исследований показали эффективность использования никель-цериевого катализатора, нанесенного на металлосетчатый носитель, в качестве системы, позволяющей проводить глубокое удаление монооксида углерода из водородсодержащей смеси с высокой активностью и селективностью, для топлива, пригодного получения для питания низкотемпературных топливных элементов на основе полимерной протонообменной мембраны (ПОМТЭ).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта МК-5602.2010.3 (грант Президента Российской Федерации) и ГК № 1015 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

- Badmaev S.D., Snytnikov P.V., Hydrogen production from dimethyl ether and bioethanol for fuel cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 12, pp. 3026-3030, 2008
- [2] Снытников П.В., Семин Г.Л., Сидякин М.В., Собянин В.А. Катализатор, способ его приготовления и способ очистки водородсодержащих газовых смесей от оксида углерода. Патент РФ № 2323044 от 27.04.2008

Секция 3 «Кинетика и моделирование каталитических процессов»

Кинетические исследования полимеризации этилена на титанмагниевых катализаторах по данным о числе и реакционной способности активных центров

Барабанов А.А., Микенас Т.Б., Захаров В.А.

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 5

barabanov@catalysis.ru

Большинство современных процессов производства полиэтилена используют высокоэффективные титанмагниевые катализаторы (TMK), содержащие соелинения титана. нанесенные на активированный высокодисперсный хлорид магния. Эти системы проявляют высокую активность и стабильность в полимеризации, а также позволяют регулировать морфологию и молекулярно-массовые характеристики образующегося полиэтилена. Постоянная потребность общества в новых полимерных материалах стимулирует активных поиск новых ТМК, позволяющих получать полимеры с заданными свойствами. Поэтому в последние годы наблюдается значительный рост работ, посвященных синтезу и исследованию новых высокоэффективных титанмагниевых систем. В нашей лаборатории недавно были разработаны новые ТМК, в частности, системы, содержащие в составе этокси-группы [1-2], а также ТМК с пониженным содержанием титана (≈ 0.1 вес. %) [3-4]. Было найдено, что эти системы обладают высокой активностью и широкими возможностями регулирования свойств получаемого полимера.

Глубокое понимание механизма действия этих систем затруднено без данных о числе и реакционной способности их активных центров. Эти фундаментальные знания о катализаторе позволяют сформировать представления о степени использования активного компонента в катализаторе, могут быть полезны при установлении состава активных центров, механизмов их образования и действия в полимеризации, что, в конечном итоге, создает возможность прогнозирования поведения катализатора и свойств получаемых полимеров. Однако, даже для известных промышленных ТМК, эти данные носят ограниченный характер, а для новых ТМК они вообще отсутствуют в литературе.

Настоящая работа посвящена детальным кинетическим исследованиям современных высокоэффективных ТМК на

уровне определения числа активных центров (СР) и их реакционной способности (констант скорости роста, k_P). С ингибирования метода полимеризации радиоактивным монооксидом углерода [5-6] получены данные о влиянии состава каталитической системы на активность катализатора и величины СР и кР. Показано, что температура полимеризации существенно влияет не только на константы скорости роста полимерной цепи, но и на число активных центров, рассчитаны энергии активации реакции роста (ЕР) и температурные коэффициенты изменения числа активных центров. В работе также изучено влияние регулятора молекулярной массы – водорода – на величины СР, кР, ЕР и показано, что известный эффект снижения активности катализатора при введении водорода связан с уменьшением реакционной способности активных центров.

- 1] Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A., Rus. Pat. 2257264, 2005
- [2] Nikolaeva M.I., Mikenas, T.B., Matsko M.A., Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Heterogeneity of Active Sites of Ziegler-Natta Catalysts: The Effect of Catalyst Composition on the MWD of Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 115, pp. 2432, 2010
- [3] Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Nikitin V.E., Zakharov V.A., Supported Titanium–Magnesium Catalysts with Different Titanium Content: Kinetic Peculiarities at Ethylene Homopolymerization and Copolymerization and Molecular Weight Characteristics of Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, pp. 5436-5442, 2006
- [4] Nikitin V.E., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Rus. Pat. 2257263, 2005
- [5] Tait P.J.T., Zohuri G.H., Kells A.M., Comparative Kinetic and Activecenters Studies on Magnesium-chloride Supported Catalysts in Propylene Polymerization, *Macromolecular Symposia*, vol. 89, pp. 125-138. 1995
- [6] Zakharov V.A., Bukatov G.D., Barabanov A.A., Recent data on the number of active centers and propagation rate constants in olefin polymerization with supported ZN catalysts, *Macromolecular Symposia*, vol. 213, pp. 19-28, 2004

Оптимизация процесса производства синтетических моющих средств методом математического моделирования

Белинская Н.С., Фетисова В.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30

ns_belinskaya@sibmail.com

Одним из главнейших направлений использования нормальных парафинов и бензола является производство линейных алкилбензолов и алкилбензосульфонатов (ЛАБ, ЛАБС), то есть веществ, которые являются одним из основных компонентов при производстве синтетических моющих веществ (СМС) или поверхностно-активных веществ (ПАВ). Сравнительно недавно для производства моющих веществ использовалось значительное количество жиров природного характера (растительных масел и животных жиров). С использованием жидких нормальных парафинов ДЛЯ этих целей высвобождаются, увеличивая тем самым ресурсы для обеспечения потребностей человека. Кроме того, СМС, в состав которого в качестве основного компонента входят линейные алкилбензолсульфонаты, обладают хорошей растворимостью в воде любого качества, отличными моющими свойствами, технологичностью изготовления, экологической безопасностью за счет биоразлагаемости, которая составляет более 90%. В настоящее время наблюдается рост спроса на ЛАБС и, следовательно, ЛАБ, как сырья для их производства [1]. Поэтому актуальной задачей является математическое моделирования процесса алкилирования с целью его оптимизации для получения максимального выхода целевого продукта заданного качества с минимальными затратами ресурсов.

Математическая модель процесса алкилирования бензола моноолефинами должна максимально учитывать особенности процесса и в то же время ее математическое исполнение должно быть приемлемым для применения стандартных вычислительных методов [2].

Математическая модель процесса алкилирования включает кинетическую модель, модель реактора, тепловой баланс процесса.

Первым этапом построения математической модели составление схемы превращений. составления схемы превращений углеводородов в ходе процесса алкилирования бензола высшими олефинами была исследована реакционная способность интермедиатов, принимающих участие В основных реакциях, в зависимости от их строения, а именно от числа атомов углерода в молекуле, положения двойной связи и степени разветвления.

Для исследования реакционной способности интермедиатов был рассчитан предэкспоненциальный множитель, входящий в уравнение определения константы скорости реакции, на основе энтропии образования соответствующего переходного состояния [3]:

$$k_0 = \chi \frac{k^* T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^{\#}}{R}},$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, входящий в уравнение константы скорости реакции ; R — газовая постоянная, Дж/(моль·К); T — температура, K; k^* — постоянная Больцмана, Дж/К; h — постоянная Планка, Дж·с; χ — трансмиссионный коэффициент; $\Delta S_0^{\#}$ — энтропия переходного состояния, Дж/(моль·К).

Термодинамические характеристики исходных веществ, продуктов реакций и интермедиатов рассчитаны с применением квантово-химических методов программного пакета HyperChem 8. Для использовался полуэмпирический метод РМЗ, так как приближенную ланный метод дает термодинамических величин, является простым и не требует больших затрат времени при выполнении расчетов. Кроме того метод РМЗ полезен для расчета молекул, содержащих элементы первого и второго периодов периодической таблицы, в частности водород и углерод. Также данный метод дает лучшие оценки теплот образования по сравнению с более ранней версией АМ1.

Схема превращений выглядит следующим образом:

- 1. Бензол+Олефин-1=ЛАБ-2;
- 2. ПсевдоЛАБ+псевдоОлефин=ДАБ;
- 3. ПсевдоЛАБ+Диолефин=ДАБнепр;
- 4. Бензол+Диолефин=ЛАБнепр;
- 5. Бензол+ЛАБнепр=ДФА.

Данная схема превращений является формализованной, так как углеводороды объединены в группы псевдокомпонентов по реакционной способности. Тем не менее, она является достаточно детализированной.

На основе составленной схемы превращений с учетом принятого допущения о неизменности активности катализатора во времени составлена кинетическая модель процесса алкилирования:

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{олефин}}}{dt} = -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{ЛАБ}}}{dt} = W_1 - W_{-1} - W_3 + W_{-3} - W_4 + W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{диолефин}}}{dt} = -W_2 + W_{-2} - W_4 - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{ЛАБиспр}}}{dt} = W_2 - W_{-2} - W_5 + W_{-5} \\ \frac{dC_{\text{ДАБиспр}}}{dt} = W_4 - W_{-4} \\ \frac{dC_{\text{ДАБиспр}}}{dt} = W_3 - W_{-3} \\ \frac{dC_{\text{Бензол}}}{dt} = W_{-1} - W_1 + W_{-2} - W_2 + W_{-5} - W_5 \\ \frac{dC_{\text{ДФА}}}{dt} = W_5 - W_{-5} \end{cases}$$

Начальные условия: t=0, $C_i=C_{0i}$, где i-соответствующий углеводород.

Полученная кинетическая модель является формализованной и квазигомогенной, константы k_1 - k_5 и k_1 - k_5 являются эффективными, т. е. представляют собой комбинацию констант всех промежуточных стадий. Для использования модели необходимо сначала провести оценку этих кинетических параметров на основе экспериментальных данных.

Оценка кинетических параметров осуществлена путем решения обратной кинетической задачи.

Т.к. математическое описание процесса в реакторе обычно включает как кинетическую, так и гидродинамическую составляющие, необходимо определиться с гидродинамическим режимом в реакторе алкилирования.

Принимая решение о применимости модели идеального вытеснения, обычно руководствуются геометрическими характеристиками реактора: длина аппарата должна быть много больше его диаметра. Учитывая конструктивные особенности действующего реактора алкилирования, в данном случае нельзя однозначно сказать, что мы можем пренебречь диффузионными потоками. Однако из-за наличия в нем перпендикулярных направлению движения сырьевого потока тарелок, на которых в поперечном сечении потока достигается состояние, близкое к полному перемешиванию, было принято допущение, гидродинамический режим в реакторе идеальному вытеснению.

Это допущение было проверено путем расчета диффузионного критерия Пекле.

С учетом гидродинамического и теплового режима в реакторе алкилирования построена математическая модель, которая включает в себя уравнения материального и теплового баланса.

$$\begin{cases} \frac{dC_i}{d\tau} = W_i \\ \rho^{\hat{n}\hat{i}} c_p^{\hat{n}\hat{i}} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{i=1}^{N} \left(-\Delta H_j \right) \cdot W_j \end{cases}.$$

Для поиска общего набора констант скоростей минимизировались отклонения расчетных данных от экспериментальных. При этом получены следующие значения: $k_1 = 4,60 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}, \ k_2 = 2,57 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}, \ k_3 = 1,51 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}, \ k_4 = 3,31 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}, \ k_5 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}.$

Для проверки полученной модели на адекватность было проведено сравнение расчетных данных и экспериментальных данных, полученных с действующей установки, работающей в режиме нормальной эксплуатации.

Из результатов расчета следует, что модель, в основу которой положены физико-химические закономерности, обеспечивает хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных, что позволяет использовать ее для определения оптимальных условий проведения процесса и проведения прогнозных расчетов.

На основе модели проведено исследование влияния температуры входного потока на показатели эффективности в диапазоне 50-60°С и соотношения бензол:олефины в диапазоне 6-9 моль/моль, рекомендованные для проведения данного процесса фирмой UOP – лицензиаром технологии.

На основе исследования влияния технологических параметров на эффективность процесса были определены оптимальные условия его проведения, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта заданного качества. Оптимальные условия проведения процесса: температура Т=323 К; соотношение бензол:олефины от 6,6 до 7,8 к 1 моль/моль.

Таким образом, математическая модель процесса алкилирования бензола высшими олефинами позволяет повысить ресурсоэффективность производства линейных алкилбензолов завода ЛАБ – ЛАБС ООО «КИНЕФ» путем оптимизации технологического режима ведения процесса.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баннов П.Г. Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТЭнефтехим, **2001**
- [2] Зуев В.А., Коронатов Н.Н., Козлов И.А., Молотов К.В., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Ресурсоэффективность применения моделирующих систем на физико-химической основе в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, Труды 10-го Петербургского Международного Форума ТЭК, Санкт-Петербург, 24-26 марта 2010, Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ, стр. 73-78, 2010
- [3] Стромберг А.Г., Семченко Д.П., Физическая химия, М: «Высш. школа», 480 с., 1973

Моделирование процесса полимеризации диеновых углеводородов на неодимсодержащей каталитической системе

<u>Быкова Т.А.,</u> Тихомирова И.Н., Кочнев А.И., Рахматуллин А.И.

ООО «НИОСТ», г. Томск, Кузовлёвский тракт 2, стр.270.

Bi4kova1 @mail.com

В научном центре СИБУРа по химическим технологиям ООО «НИОСТ», в лаборатории синтеза каучуков проводятся исследования процесса синтеза полидиенов на основе различных соединений неодима. В литературе показано, что около 6-10% неодима переходит в активную форму при полимеризации. Поэтому целесообразно проводить систематическое изучение свойств катализаторов на основе данного металла [1].

Целью данной работы являлось: исследование процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе с целью выявления основных закономерностей протекания процесса, построить математическую модель процесса и оценить кинетические параметры.

Экспериментальная установка представляла собой реактор периодического действия с объёмом чаши 2 л. Каталитический комплекс представлял собой систему на основе карбоксилата неодима и алюминийорганических соединений.

С использованием выбранной каталитической системы был проведен ряд экспериментов по исследованию влияния температуры и концентрации мономера на процесс полимеризации изопрена.

Так как известно, что лишь небольшое количество неодима является активным, то следующей задачей экспериментальных исследований было определение числа активных центров неодима. С использованием метода дозированного ввода ингибитора [2] было определено число активных центров каталитической системы на основе версатата неодима при температурах 35, 45, 60° (табл. 1).

Таблица 1. Число активных центров при полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе.

Температура полимеризации, °C	Доля активных центров, %	
35	5,357	
45	7,333	
60	7,341	

Целевой реакцией процесса полимеризации является превращение изопрена в полиизопрен, которая может быть представлена в виде:

$$nC_5H_8 \xrightarrow{k_{\sum}} [C_5H_8]_n,$$
 (1)

 Γ де $k_{\rm Z}$ – суммарная константа скорости процесса полимеризации.

Известно, что скорость полимеризации диенов зависит от соотношения компонентов в каталитической системе и растворителя. Кроме этих «химических» факторов – температура оказывает также большое влияние на скорость полимеризации. Выражение для скорости имеет следующий вид [3]:

$$W = k \cdot C_{\text{M3}}^{w} \cdot C_{\text{Nd}}^{y} \cdot C_{\text{Al}}^{z} \cdot C_{\text{Cl}}^{u}$$

где W — скорость полимеризации, k — константа скорости полимеризации, C_i - концентрация i-го компонента, w, y, z, u — порядок реакции по компоненту.

Анализ литературных источников [3, 4] показал, что в присутствии неодимсодержащего катализатора на основе карбоксилата неодима полимеризация изопрена характеризуется первым порядком реакции концентрациям мономера и катализатора, т.е. w = y = 1. Концентрации мономера и катализатора являются определяющими факторами, оказывающими влияние на скорость превращения изопрена в полиизопрен, тогда как зависимость скорости полимеризации от количества алюминийорганического соединения не существенна и в литературе не рассматривалась [3]. Известно, что алюминийорганическое соединение оказывает наиболее молекулярно-массовые сильное влияние на характеристики синтезируемого полимера. Поэтому, было предложено в выражении для скорости полимеризации учитывать только влияние концентрации мономера и каталитического комплекса.

Таким образом, с учетом принятых допущений, выражение для скорости полимеризации можно записать в виде:

$$W_{\text{x.p.}} = k_{\text{x.p.}} \cdot C_{\text{M3}}^{w} \cdot C_{\text{Nd}}^{y} \cdot \alpha, \qquad (2)$$

где $C_{
m Nd}$ – концентрация каталитического комплекса, lpha – доля активных центров.

Данный тип полимеризации относится к полимеризации в растворе, т.к. и катализатор, и реакционная среда подаются в реактор в жидком состоянии. В данный реактор в начале процесса загружают все необходимые реагенты, выдерживают при постоянном перемешивании

определенное время, в течение которого они взаимодействуют. Таким образом, дифференциальные уравнения материального баланса будут включать лишь химическую составляющую [5]. Т.к. это реактор периодического действия, то на основании брутто-реакции материальный баланс можно представить следующим образом:

$$\begin{split} \frac{\partial C_{\text{M3}}}{\partial t} &= -k \cdot C_{\text{M3}} \cdot C_{\text{Nd}} \cdot \alpha, \\ \frac{\partial C_{\text{IIM}}}{\partial t} &= k \cdot C_{\text{M3}} \cdot C_{\text{Nd}} \cdot \alpha, \end{split} \tag{3}$$

при t = 0 $C_{\rm H3}(0) = C_{\rm H30}$, $C_{\rm \Pi H}(0) = 0$, где $C_{\rm H3}$, $C_{\rm \Pi H}$, $C_{\rm Nd}$ – мольные концентрации изопрена, полиизопрена и катализатора, моль/л, t – время полимеризации, мин, k – константа скорости, л/(моль·с).

При создании математического описания были приняты следующие допущения: формируются активные центры только одного типа, общая концентрация активных центров постоянна.

Константы скорости реакции полимеризации были рассчитаны по следующей схеме: скорость реакции определяли по экспериментальным данным зависимости концентрации полиизопрена в начальный полимеризации. Скорость реакции находили как тангенс угла наклона касательной. Затем по уравнению (3) находили значение константы скорости в начальный момент времени полимеризации. При использовании в гексан-гептановой качестве растворителя константа скорости в начальный момент времени полимеризации составила 708,95 л/(моль·мин) ($T = 30^{\circ}$ C), при использовании изопентана – 427,17 л/(моль·мин) (T =30°C).

Для решения системы уравнений материального баланса был разработан алгоритм с использованием численного метода Эйлера и программа расчёта на алгоритмическом языке Паскаль.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных приведено в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных.

Растворитель	T, °C	Конвере	сия, %
т астворитель	1, C	Расчет.	Экспер.
Гексан-гептановая	30	91,5	99,2
	45	92,7	99,5
фракция	75	94,6	99,7
	30	55,8	57,3
Изопентан	40	71,3	71,2
изопентан	50	91,6	97,8
	60	93,4	99,1

Таким образом, на основании проведённого исследования были определены количество активных образующихся центров, при формировании каталитической системы в данных условиях, а также константы скорости процесса полимеризации в начальный момент времени в разных растворителях (гексангептановая фракция, изопентан). Ha основании полученных экспериментальных данных была разработана программа расчёта на алгоритмическом языке Паскаль.

Цитируемая литература

- Kwag G., Highly A, Reactive and monomeric neodymium catalyst, *Macromolecules*, no. 35, pp. 4875-4879, 2002
- [2] Ермаков Ю.И., Захаров В.А., Определение числа активных центров и константы скорости роста при каталитической полимеризации αолефинов, Успехи химии, т. XLI, №3, стр. 377-400, 1972
- [3] Advances in Polymer Science: Neodymium Based Ziegler Catalysts Fundamental Chemistry, Springer, vol. 204, 207 p., 2006
- [4] Аминова Г.А., Мануйко Г.В., Гарифуллина Э.В., Дьяконов Г.С., Математическое моделирование процесса синтеза бутадиенового каучука на неодимсодержащей каталитической системе, Высокомолекулярные соединения, т. 48, №8, стр. 1495-1501, 2006
- [5] Левеншпиль О., Инженерное оформление химических процессов, М.: Химия, 624 с., 1969

Разработка подхода к формализации схемы превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом

Долганова¹ И.О.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30

dolganovaio@sibmail.com

В связи постоянно растущим спросом c высококачественные продукты нефтепереработки И нефтехимии стоит вопрос повышении ресурсоэффективности эксплуатации действующего оборудования на НПЗ, причем преимущественно без замены существующих аппаратов на новые. Данной цели можно достичь лишь путем реконструкции имеющегося

оборудования и проведения химико-технологических процессов при оптимальных режимах.

Алкилирование бензола этиленом – основное направление потребления бензола (50% от общего количества). Получаемый этилбензол является сырьём при производстве важных промышленных продуктов — некоторых видов пластмасс и синтетических каучуков, используется в органическом синтезе, как растворитель и компонент высокооктановых бензинов.

Эффективным инструментом для выбора направлений совершенствования работы промышленных предприятий являются методы математического моделирования и разработанные на их основе компьютерные моделирующие системы, которые позволяют избежать значительных материальных и временных затрат при постановке натурного эксперимента, ограничившись вычислительным.

Целью данной работы являлась разработка подхода к формализации схемы превращений углеводородов на примере процесса алкилирования бензола этиленом.

Показательность и прогнозирующая способность математической модели во многом зависит от заложенной в ее основу схемы превращений углеводородов, которая должна быть достаточно простой, но в то же время достаточно детализированной.

Согласно материальному балансу, реакционный поток, поступающий в реакторы алкилирования, состоит из множества компонентов. После анализа состава потока и представлений имеюшихся 0 химизме процесса алкилирования бензола этиленом [1] был полный список реакций, протекающих в реакторе. Термодинамическая возможность их протекания подтверждена расчетами изобарно-изотермического показателя – изменения энергии Гиббса ΔG . Расчет проводился с использованием программы Gaussian-98. Агрегирование компонентов в группы по реакционной способности в отношении определенной реакции степени выполнялось c использованием понятия компенсации, которая рассчитывается по формуле

$$H = \frac{\sum D_i - E_a}{\sum D_i} \cdot 100\% \ . \tag{1}$$

Здесь $\sum D_i$ — энергия разрываемых связей, кДж/моль, E_a — энергия активация реакции, кДж/моль [2]. Энергии связей рассчитывались с использованием программы Gaussian-98.

Основной проблемой при расчете степени компенсации является определение энергии активации реакций.

В качестве первого приближения энергия активации была вычислена по выражению Поляни-Семенова для экзотермических реакций [2].

$$E_a = 11.5 + 0.25 \cdot \Delta H \tag{2}$$

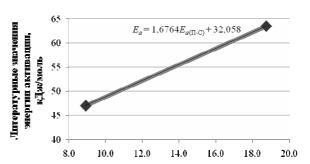
Здесь E_a — энергия активация реакции, ккал/моль, ΔH — тепловой эффект реакции, кДж/моль. Тепловые эффекты

реакций были рассчитаны с использованием квантовохимических методов расчета термодинамических функций.

Значения энергии активации определены без учета действия цеолитного катализатора алкилирования. В источнике [3] приведены значения кинетических параметров для процесса алкилирования на цеолитном катализаторе при аналогичных технологических условиях. Согласно данному источнику, энергия активации целевой реакции для алкилирования бензола этиленом до этилбензола составляет 63.4 кДж/моль, а для реакции образования диэтилбензола — 47.03 кДж/моль.

Для установления связи между литературными и вычисленными по выражению Поляни-Семенова значениями энергии активации было определено линейное уравнение корреляции, рис. 1.

С использованием полученной зависимости были определены значения энергии активации для остальных реакций. Далее по формуле (1) были рассчитаны степени компенсации реакций.



Энергия активации по выражению Поляни-Семенова, кДж моль

Рис.1. Связь между литературными и вычисленными по выражению Поляни-Семенова значениями энергии активации: E_a – литературные значения энергии активации; $E_{a(\Pi \cdot C)}$ – значения энергии активации, вычисленные по выражению Поляни-Семенова.

Для формализации схемы превращений реакции были объединены в группы с близкими значениями степени компенсации (табл. 1). Степень компенсации реакций, входящих в одну группу, отличается примерно на 1%.

Таблица 1. Группирование реакций, протекающих в процессе алкилирования, по значению степени компенсации.

Группа реакции	Средняя Н, %
1. Образование этилбензола	90.2
2. Образование диэтилбензола	97.7
3. Образование триэтилбензола	95.3
4. Образование тяжелых соединений	94.2
5. Образование других моноалкилатов	90.6
6. Образование ксилолов	95.7
7. Образование других дилкилатов	89.4
8. Образование коксогенных структур	90.3
9. Образование циклов и дициклов	88.4
10. Образование бутилена	92.8

Таким образом, можно выделить псевдокомпонентов: тяжелые соединения, которые состоят из таких индивидуальных компонентов как тетра-, пента-, гексаэтилбензол и дифенилэтан; моноалкилаты н-пропилбензол, (бутилбензол, кумол), (этилкумол, этилбутилбензол), ксилолы (о-, м-, п-ксилол), циклические и дициклические углеводороды. Построенная на основе вышесказанного формализованная схема превращений углеводородов представлена на рис. 2.

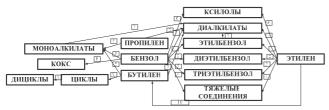


Рисунок 1. Формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола этиленом.

Такое агрегирование компонентов и объединение реакций в группы по значению степени компенсации упрощает расчеты, но в то же время не лишает компьютерную моделирующую систему

информативности, так как во внимание принимается реакционная способность углеводородов.

Следующим этапом разработки математической модели процесса алкилирования бензола этиленом будет являться построение кинетической модели, выбор модели дезактивации цеолитного катализатора и учет гидродинамического режима в реакторе.

Благодарности

Автор выражает благодарность доценту Ивашкиной Е.Н. за ценные обсуждения и замечания и аспиранту Попку Е.В. за консультацию по проведению квантовохимических расчетов.

Цитируемая литература

- [1] Алкилирование. Исследования и промышленное оформление процесса, М.: Химия, 336 с., **1982**
- [2] Боресков Г. К., Гетерогенный катализ, М.: Наука, 304 с., **1986**
- [3] Ganji H., Ahari J.S., Farshi A., Kakavand M., Modelling and Simulation Of Benzene Alkylation Process Reactors For Production Of Ethylbenzene, *Petroleum & Coal*, vol. 46, no. 1, pp. 55-63, 2004

Моделирование каталитической циклодимеризации норборнадиена на гидридном комплексе Ni(I)

Шамсиев Р.С., Дробышев А.В.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86

A.V.Drobyshev@gmail.com

Норборнадиен (НБД) является ненасыщенным углеводородом с напряженной бициклической системой, которая делает его интересным субстратом для синтеза труднодоступных полициклических соединений. Образование циклических димеров НБД возможно в результате [2+2]-, [2+4]- или [4+4]-циклоприсоединения и катализируется комплексами Ni, Co, Fe, Rh и Ru. Никелевые комплексы наиболее эффективно катализируют [2+2] циклоприсоединение. При этом, как правило, образуются димеры *транс*-строения (рис. 1, 1-3).



Рис. 1. Циклодимеры НБД транс-строения.

Недавно была выдвинута гипотеза об участии гидридных комплексов Ni(I) в каталитической

циклодимеризации НБД [1]. Для уточнения деталей механизма и выяснения роли комплексов Ni(I) в реакции циклодимеризации НБД нами было выполнено квантовохимическое исследование реакции образования экзо-*цис,транс*-энзо и экзо-*цис,транс*-эндо циклодимеров НБД с участием гидридного комплекса Ni(H)НБД.

Квантово-химическое моделирование выполнено в рамках метода DFT с использованием обменно-корреляционного функционала PBE и базисов гауссового типа TZ2P. Так как модельная каталитическая частица Ni(H)НБД является электронейтральной и имеет неспаренный электрон, то все расчеты проводились в спин-неограниченном варианте.

Как показали наши расчеты, механизм с участием Ni(H)HБД включает в себя следующие основные стадии: присоединение к $Ni(H)(\eta^4$ -HБД) молекулы HБД; перенос водорода на η^2 -координированный HБД; координация дополнительной молекулы HБД; образование C-C связи между HБД-лигандами; образование металлоциклического

интермедиата и перенос атома водорода на металл; распад металлоциклического интермедиата с образованием продукта и исходного комплекса.

Стадией, определяющей строение образующихся циклодимеров, является координация молекулы НБД на атоме металла в комплексе Ni(H)(η^4 -HБД)(η^2 -экзо-НБД). Если молекула НБД координируется по экзо-типу, то циклодимеры будут иметь строение экзо-*тиранс*-экзо или экзо-*цис*-экзо, если НБД координируется по эндо-типу, то формируются экзо-*тиранс*-эндо или экзо-*цис*-эндо димеры.

Во всех рассмотренных случаях лимитирующей стадией реакции димеризации НБД является распад никельциклопентанового комплекса. Энергии активации

процесса равны 37,7 (экзо-*транс*-экзо), 46,8 (экзо-*цис*-экзо), 42,9 (экзо-*транс*-эндо) и 55,2 (экзо-*цис*-эндо) ккал·моль⁻¹. Образование экзо-цис-экзо и экзо-цис-эндо димеров невыгодно не только по кинетическим, но и по термодинамическим причинам (энергия образования димеров *цис*-строения в среднем на 20,0 ккал/моль больше, чем для димеров *транс*-строения). Этот факт полностью согласуется с экспериментальными данными.

Цитируемая литература

[1] Отман Я.Я., Манулик О.С., Флид В.Р., Парамагнитные комплексы никеля (I) и их роль в каталитической димеризации норборнадиена, *Кинетика и катализ*, т. 49, № 4, стр. 502-506, **2008**

Оценка эффективности технологических схем процесса изомеризации с использованием компьютерной моделирующей системы

Горда Е.О., Чеканцев Н.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

gordaeo@sibmail.com

Основным направлением развития отечественной нефтепереработки должно стать ее углубление и качества нефтепродуктов. необходимо снизить экспорт нефти и низкокачественных нефтепродуктов. Главная задача, стоящая нефтеперерабатывающей промышленностью в планируемого в ближайшее время вступления России в ВТО, - переход на европейское качество российских нефтепродуктов путем введения в стране европейских требований к экологическим параметрам продукции нефтепереработки И нефтехимии. Требования экологическим характеристикам топлив в настоящее время воспринимается как одно из условий присутствия на международном рынке нефтепродуктов[2,4].

С принятием новых стандартов автомобильного топлива «Евро-4» и «Евро-5» появилась проблема уменьшения ароматических углеводородов в товарных бензинах. Данная проблема усложняется тем, что основным процессом производства высокооктановых бензинов является каталитический риформинг, в процессе которого получается бензин с высоким октановым числом, но и с высоким содержанием ароматических соединений. Основным условием производства бензинов с низким содержанием ароматических соединений и высоким октановым числом является производство неароматических высокооктановых компонентов.

К одному из наиболее перспективных способов улучшения эксплуатационных характеристик бензина относится процесс каталитической изомеризации н-парафинов в присутствии водорода с образованием смеси разветвленных насыщенных углеводородов с повышенным октановым числом [2.3].

Нормальный пентан является одним из основных компонентов сырья процесса изомеризации, его содержание достигает 35 мас.%. Однако в однопроходной схеме, использующейся на установке Л-35-11/300, глубина превращения н-пентана невелика и в среднем не превышает 60–65%. В связи с этим, представляется логичным проводить рецикл непрореагировавшего нормального пентана.

Также было показано, что высокое содержание изопентана в поступающем сырье (до 16 мас.%) для целого ряда месторождений нефти снижает степень превращения сырья продукт [1]. При этом более эффективной становится технологическая схема процесса, которая включает стадию деизопентанизации.

Из всего вышесказанного следует, что необходимым условием дальнейшего развития процесса изомеризации является применение рециклов непрореагировавших нормальных углеводородов вместе и деизопентанизацией поступающего сырья.

В связи с этим, в работе проведены расчеты на модели технологической схемы процесса изомеризации с

рециркуляцией непрореагировавшего н-пентана и с деизопентанизацией поступающего сырья.

Вместе с тем, развитие методов математического моделирования и их конкретное применение для решения научно-прикладных задач открыло новые возможности для повышения эффективности процесса каталитической переработки прямогонных бензинов на Pt-контакте. По этому, для решения поставленной задачи наиболее эффективно использовать метод математического моделирования.

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики была создана компьютерная моделирующая система, позволяющая проводить расчеты процесса каталитической изомеризации. Основу данной компьютерной моделирующей системы составляет математическая модель, которая базируется на физикохимической модели процессов превращения углеводородов на Pt- катализаторах, кроме того, максимально учитывает фактические данные ПО эксплуатации различных платиновых катализаторов на различных НПЗ России.

Для процесса изомеризации принята нестационарная математическая модель, которая достаточно точно описывает данный процесс [3,4]:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m W_j ,$$

$$G \cdot \frac{\partial T}{\partial Z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot c_p^{\text{cm}}} \sum_{j=1}^m Q \cdot W_j ,$$

при Z=0,~C=0, при $r=0,~C=C_0,$ при $z=0,~T=T_0,$ при $r=0,~T=T_{\rm Bx},$ где G — нагрузка по сырью, м³/с; C_i — концентрация i-го компонента, моль/м³; Z — объем переработанного сырья, м³; i=1, …, N; j=1, …, M; N— число веществ, участвующих в реакциях; М— число реакций; W $_j$ — скорость протекания j-ой реакции, моль/(м³·с); V — объем реактора изомеризации, м³; T — температура в реакторе, °C; ρ — плотность, моль/м³; Q_j — тепловой эффект j-ой реакции, Дж/моль; c_p — удельная теплоемкость газовой смеси, Дж/(моль-град).

Данная компьютерная моделирующая система позволяет мониторинг, прогнозирование оптимального режима технологического процесса изомеризации бензинов. Благодаря накопленной базе данных по различным катализаторам, программы позволяют прогнозировать изменение текущей активности катализатора получаемой И качество продукции, прогнозировать и оптимизировать процессы переработки углеводородного сырья.

Пользователем может выступать как исследователь процесса (студент, аспирант, преподаватель), так и технический персонал производства [2,3].

Используя представленную выше программу, были проведены расчеты для схемы установки изомеризации Л-35-11/300. Результаты расчета представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты расчета эффективности различных технологических схем процесса изомеризации (1 — однопроходная схема, 2 — с рециклом н-пентана, 3 — схема с деизопентанизацией сырья, 4 — схема с одновременной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана).

дензопентанизациен сырых и рециклом и пентана).				
Показатель	1	2	3	4
Октановое число сырья	64,7	64,7	64,7	64,7
Октановое число изомеризата	82,9	85,0	84,9	89,2
Производительность установки м ³ /ч		7	0	
ΔОЧ	1274	1421	1414	1715

Как видно из таблицы 1, наиболее эффективной является схема с одновременной деизопентанизацией сырья и рециклом н-пентана, так как для нее наблюдается наибольший прирост октанотонн.

Необходимо отметить, что для каждого производства оптимальные схемы будут различными в связи с различным сырьем и различным требованием октанового числа на выходе с установки.

Таким образом, применение метода математического моделирования позволяет выбирать наиболее оптимальную схему изомеризации не только для данной установки, но и для любых установок изомеризации.

Данная программа нашла свое применение на предприятиях нефтеперерабатывающего комплекса в качестве инструмента мониторинга и прогнозирования работы промышленных установок, а также обучения персонала.

- [1] Горда Е.О., Чеканцев Н.В., Исследование возможности увеличения глубины переработки сырья в процессах каталитического риформинга и изомеризацию, Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы X Юбилейной всероссийской конференции студентов и аспирантов, Томск, ТПУ, 13-15 мая 2009, Томск: Изд. ТПУ, стр. 212-213, 2009
- [2] Кравцов А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д., ІТтехнологии в решении проблем промышленного процесса дегидрирования высших парафинов, Томск, STT, 230 с.
- [3] Выходцев А.В., Чеканцев Н.В., Мониторинг работы промышленной установки изомеризации углеводородов с помощью интеллектуальной моделирующей системы, Химия и химическая технология в ХХІ веке: Материалы IX Всероссийской научнопрактической конференции студентов и аспирантов, Томск, ТПУ, 14-16 мая 2008, Томск: Изд. ТПУ, стр. 202, 2008
- [4] Чеканцев Н.В. Разработка интеллектуальной прогнозирующей системы для процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, СибХит 2008: Материалы регионального молодежного научнотехнического форума, Новосибирск, 11-12 сентября 2008 г. Новосибирск: ИК СО РАН, стр. 68-69, 2008

Моделирование работы реакторов риформинга с движущимся слоем катализатора

Уваркина Д.Д., Гынгазова М.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина 30

maria.gyngazova@gmail.com

В настоящее время трудно найти нефтеперерабатывающий завод, технологическая схема которого не предусматривала бы наличие процесса каталитического риформинга. Риформинг — один из основных процессов нефтепереработки, используемых для получения высокооктанового бензина. Он также является источником получения водородсодержащего газа.

В связи с необходимостью увеличения глубины переработки нефти на российских НПЗ проводится модернизация и реконструкция установок. Существует возможность модернизации установок полурегенеративного риформинга реконструкцией под процесс с непрерывной регенерацией катализатора (в России таких установок три – в Омске, Уфе и Нижнем Новгороде).

Оптимизация работы установок упрощается использованием результатов расчетов на математических моделях. Немало исследований посвящено созданию моделей каталитического риформинга бензина. Однако вопросу моделирования работы реакторов с движущимся слоем в литературе уделено недостаточно внимания. модели риформинга c регенерацией имеют ряд существенных недостатков: агрегирование компонентов не отражает изменения состава сырья на качество продукта, не учитывается изменение активности по слою катализатора, не рассматривается влияние кратности циркуляции катализатора на его активность. Указанные недостатки значительно снижают точность проводимых расчетов и не позволяют прогнозировать работу установки для разных составов сырья и технологических условий.

Цель данной работы – создание модели, которая учитывала бы изменение активности катализатора в результате коксообразования, а также его кратность циркуляции в процессе риформинга с непрерывной регенерацией.

определения состава коксовых отложений, образующихся на поверхности Pt-Sn катализатора, мы проводили исследования образцов (свежий, закоксованный И восстановленный промышленный катализатор риформинга) методом дериватографии. А для удельной определения величины ИХ поверхности

использовали метод БЭТ. Исследования проводились в лаборатории Томского политехнического университета.

Исследования методом дериватографии показали, что среднее содержание кокса на катализаторе на выходе из реакторной зоны составляет 5-6%. Причем коксовые отложения имеют рыхлую структуру, это так называемый аморфный кокс. Выгорание кокса данного происходит температуре 450-550°C. Ha восстановленном катализаторе содержание колеблется в пределах 1-2,5%. По литературным данным содержание кокса на катализаторе после регенератора должно быть порядка 0,04%. Таким образом можно что на промышленной предположить, установке риформинга регенератор работает в неоптимальном режиме и довольно большой процент кокса остается на катализаторе.

Анализ поверхности катализатора методом БЭТ показал, что удельная поверхность катализатора существенно снижается в результате проведения большого числа регенераций, а для закоксованного катализатора имеет совсем низкие значения (ниже первоначального значения для свежего катализатора на 22%).

В условиях каталитического риформинга с движущимся слоем аморфный кокс может гидрироваться водородом и десорбироваться с поверхности катализатора, т.е. реакция образования кокса обратима.

Для построения математической модели нами было выделено 69 компонентов: компоненты C_1 - C_7 — индивидуально, компоненты C_8 - C_{12} — агрегировано. В процессе риформинга протекают следующие типы реакций: дегидрирование циклогексанов, дегидроциклизация парафинов, изомеризация парафинов, дегидроизомеризация циклоалканов, гидрогенолиз, гидрокрекинг, образование коксогенных структур.

Формализованная схема превращений углеводородов представлена на рисунке 1.

Согласно провиденным расчетам модуля Тиле и фактора эффективности катализатора для основных реакций процесс протекает в кинетической области,

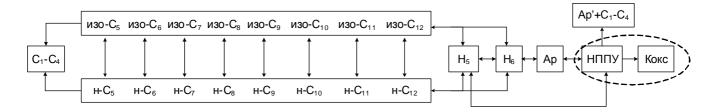


Рис. 1. Формализованный механизм процесса каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Ар, Ар' – ароматические углеводороды; H_6 , H_5 – циклоалканы; изо- C_{5-12} – изоалканы; н- C_{5-12} – нормальные алканы; НППУ – непредельные промежуточные продукты уплотнения.

диффузионных осложнений нет. Согласно расчетам критериев Рейнольдса и Пекле перенос тепла и массы осуществляется конвективным потоком, диффузионных осложнений нет.

Таким образом, с учетом дезактивации катализатора коксом математическая модель процесса каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора представлена следующими уравнениями материального и теплового балансов для компонентов согласно формализованному механизму превращений углеводородов:

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

$$\rho^{cM}C_{p}^{cM}G\frac{\partial T}{\partial z} = -u\rho^{cM}C_{p}^{cM}G\frac{\partial T}{\partial r} - \varphi\rho^{\kappa am}C_{p}^{\kappa am}G\frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_{i}\frac{1}{l}\int_{0}^{l}W_{j}(l)a_{j}(l)dl, \qquad (2)$$

где z — объем переработанного сырья, м³; G — расход сырья, м³/ч; u — линейная скорость потока, м/ч; r — радиус слоя катализатора, м; l — длина слоя катализатора в реакторе, м; φ - скорость движения катализатора, м/ч; W_j — суммарная скорость протекания реакций, моль/(м³·ч); ρ^{cm} , ρ^{kam} — плотность смеси и катализатора, кг/м³; C^{cm}_p , C^{kam}_p — тепловой эффект химической реакции, Дж/моль; T — температура, К. При z=0 $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{ex}$; при l=0 $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{ex}$ (на входе в реактор); при r=0 $C_i=C_{i,0}$, $T=T_{ex}$.

В принятую формализованную схему превращений углеводородов кокс был включен одним из компонентов реакций, и, следовательно, количество кокса на катализаторе может быть найдено из уравнения кинетики коксообразования. Было установлено, что активность катализатора в свою очередь зависит от содержания кокса и кратности циркуляции катализатора следующим образом:

$$a_i = A_0 e^{-\alpha_j C_{\text{kokc}}/h_{y_i}}, (3)$$

где A_0 — линейная составляющая, определяющая число активных центров; α — коэффициент отравления — нелинейная составляющая, определяющая различную степень дезактивации угловых и реберных атомов при отложении на них кокса; $3 \le \alpha \le 5,9$ для металлических центров, $0,3 \le \alpha \le 0,52$ для кислотных центров.

Проверка разработанной модели на адекватность реальному процессу была проведена с использованием экспериментальных данных с промышленной установки каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора Л-35-11/1000.

Расчетные и экспериментальные значения содержания кокса на Pt-Sn катализаторе представлены в таблице 1.

Табл. 1. Расчетные и экспериментальные значения содержания кокса на катализаторе после реакторного блока (расчет проведен для условий эксперимента).

r* *		1 =
Образцы	Расчетное	Эксперименталь-
промышленного	значение	ное значение
Pt-Sn	содержания	содержания
катализатора	кокса, %	кокса, %
Образец 1	5,73	5,54
Образец 2	4,29	4,13

Показано, что погрешность расчетных значений не превышает 4 %.

Учет при составлении математического описания процессов образования и накопления соответствующего изменения активности по слою катализатора отражает влияние состава сырья и технологических режимов результат риформирования. Разработанная математическая модель адекватно описывает процесс риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора и может применяться для проведения мониторинга работы промышленной установки, а также для проведения прогнозных расчетов.

Оптимизация тепловых режимов работы сопутствующего оборудования реакторного блока каталитического процесса дегидрирования высших парафинов

Киргина М.В., Долганов И.М., Семакин С.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

IceFlame@sibmail.com

В последнее время в мире резко возросли потребности в различных моющих веществах, которые используются для бытовых нужд и в промышленности, поэтому увеличивается и производство их основного компонента – линейных алкилбензолов и алкилбензосульфонатов (ЛАБ и ЛАБС). В России на данный момент существует только один производитель ЛАБ. Таким образом, становится очевидной необходимость увеличения объема производства данных веществ в России.

мощности Вместе с тем, повышение ланного производства требует реконструкции и модернизации действующей установки, а также интенсификации технологических режимов работы оборудования. При этом необходимо учитывать, что основными факторами, определяющими условия и пути повышения качества переработки углеводородного сырья, является учет реакционной способности углеводородов многокомпонентных смесей и активности применяемых катализаторов.

Решение многофакторной и многокритериальной задачи оптимизации химического производства наиболее эффективно может быть выполнено с использованием метода математического моделирования.

Дегидрирование высших парафинов (C₉ – C₁₄) является основной стадией производства линейных алкилбензолов [1]. Повысить производительности действующей установки можно путем параллельного включения в второго реактора дегидрирования. переходу на двухреакторную схему препятствует несовершенство теплообменного оборудования реакторного блока дегидрирования, в связи с чем трубчатая печь реакторного блока работает с увеличенной тепловой нагрузкой (рис. 1). Решить данную проблему можно, реконструировав существующий одноходовой кожухотрубчатый теплообменник в многоходовой или же заменив его на пластинчатый аппарат.

Процесс дегидрирования высших парафинов ведется на активных и селективных Pt-катализаторах марок КД-2 и КД-3.



Рис. 1. Блок-схема реакторного блока процесса дегидрирования высших парафинов.

Исследования кинетических параметров реакций дегидрирования парафинов в олефины показало, что у углеводородов разной длины цепочки различная реакционная способность (рис. 2, 3), следовательно, состав сырья оказывает значительное влияние на технологические параметры работы сопутствующего оборудования, в частности, на выходную температуру теплообменника при различной его конфигурации.

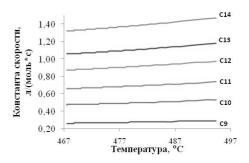


Рис. 2. Зависимость констант скоростей реакции дегидрирования парафинов в олефины от температуры для катализатора КД-2.

Кроме того, процесс дегидрирования высших парафинов является нестационарным, что обусловлено постепенным закоксовыванием Рt-катализатора, приводящим к блокировке активных центров его поверхности [2]. Поэтому в течение цикла эксплуатации катализатора режимы работы оборудования изменяются (рис. 4).

Таким образом, для поиска наиболее предпочтительного варианта повышения производительности установки процессы и аппараты реакторного блока следует

рассматривать как единую взаимосвязанную систему.

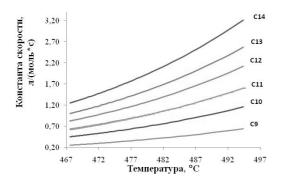


Рис. 3. Зависимость констант скоростей реакции дегидрирования парафинов в олефины от температуры для катализатора КД-3.

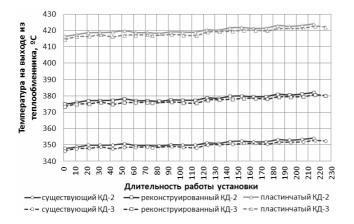


Рис. 4. Зависимость выходной температуры из теплообменника от длительности работы установки для различных вариантов организации нагрева сырья.

Математическая модель реактора дегидрирования представляет собой систему уравнения теплового и материального балансов и базируется на нестационарной кинетической модели процесса дегидрирования парафинов на основе формализованного механизма превращения углеводородов на Pt-катализаторах [3].

Уравнение материального баланса:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -u \frac{\partial C_i}{\partial l} \pm W_j, \tag{1}$$

где W_i – скорость j-й химической реакции.

Уравнение теплового баланса:

$$\rho^{\scriptscriptstyle CM}C_p^{\scriptscriptstyle CM}\frac{\partial T}{\partial t} = -u\rho^{\scriptscriptstyle CM}C_p^{\scriptscriptstyle CM}\frac{\partial T}{\partial l} \pm \sum_{j=1}^n (-\Delta H_j)W_j, \qquad (2)$$

где ρ^{c_M} — плотность смеси, кг/м³; $C_p^{c_M}$ — теплоемкость смеси, Дж /(моль-К); T — температура, К; ΔH_j — тепловой эффект j-й реакции.

На основании математических моделей процессов, протекающих в системе, и аппаратов для их осуществления разработанная на кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ компьютерная моделирующая система (КМС) «LAB-

LABS» была дополнена модулем расчета теплообменного и печного оборудования.

Разработанная моделирующая система позволяет рассчитывать различные варианты реконструкции печного и теплообменного оборудования с учетом изменения состава перерабатываемого сырья, технологических параметров и активности катализатора.

В ходе работы установлено, что реконструкция существующего аппарата позволяет увеличить максимальную температуру нагрева сырья в среднем на 27°C, а его замена на пластинчатый – на 69°C. Так же установлено, что состав сырья оказывает влияние на максимальную температуру нагрева сырьевого потока теплообменником. Так, для существующего теплообменника разница в максимальной температуре нагрева для различных составов сырья составляет 2°C для КД-2 и 1,7°C для КД-3; для реконструированного теплообменника 2,7°C для КД-2 и 3°C для КД-3; для пластинчатого аппарата 3,7°C для КД-2 и 3,5°C для КД-3.

Полученные с помощью реконструкции или замены теплообменника резервы тепла могут быть использованы для того, чтобы снизить избыточную тепловую нагрузку на печь: в случае реконструкции теплообменника в многоходовой на 3,4 МВт/час, что позволит сэкономить на топливе до 4,5 млн руб./год, в случае же замены существующего теплообменника на пластинчатый, нагрузка на печь может быть снижена на 7,8 МВт/час, что позволит сэкономить на топливе до 10,5 млн руб./год.

Кроме того, полученные резервы тепла могут быть использованы для нагрева дополнительного количества сырья в случае увеличения производительности установки или перехода на двухреакторную схему.

использованием разработанного программного продукта были проведены расчеты различных вариантов дегидрирования. процесса нагрева сырья установлено, что реконструкция кожухотрубчатого теплообменника в многоходовой позволяет повысить выпуск линейных алкилбензолов на 55 т/сут, а его замена на пластинчатый – на 85 т/сут за счет выбора оптимального теплообменного оборудования, позволяющего осуществить переход на двухреакторную схему работы установки.

- [1] Баннов П.Г., Процессы переработки нефти, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2001
- [2] Кравцов А.В., Ивашкина Е.Н., Юрьев Е.М., Иванчина Э.Д. ІТтехнологии в решении проблем промышленного процесса дегидрирования высших парафинов; Томский политехнический университет (ТПУ), Томск: STT, 2008
- [3] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Киргина М.В., Романовский Р.В., Францина Е.В., Долганов И.М., Математическое моделирование процесса получения линейных алкилбензолов с учетом рециркуляции сырья, Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, № 4, стр. 19-23, 2011

Математическое моделирование процесса каталитической гидроочистки дизельного топлива

<u>Кривцова 1 Н.И.</u>, Кривцов 2 Е.Б.

 1 ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30 2 Институт химии нефти СО РАН, г.Томск, пр. Академический, 4

Pogadaeva@tpu.ru

Гидрокаталитические процессы в современной мировой нефтепереработке среди вторичных процессов получили наибольшее распространение. Такие процессы гидроочистка И риформинг являются базовыми процессами, обязательно входящими в состав любого особенно при переработке сернистых высокосернистых нефтей. Это обусловлено такими причинами, как непрерывное увеличение в общем балансе доли сернистых и высокосернистых нефтей; ужесточение требований по охране природы и качеству товарных нефтепродуктов; развитие каталитических процессов, таких как каталитический риформинг, крекинг, с применением селективных катализаторов предварительным глубоким гидрооблагораживанием сырья [1].

В настоящее время существуют проблемы выбора отечественных катализаторов процесса гидроочистки, прогнозирования их срока службы с учетом отравления каталитическими ядами и тяжелыми металлами, особенно при переработке тяжелых нефтяных остатков, а также регулирования технологических режимов процесса гидроочистки.

В связи с этим совместно с разработкой новых селективных отечественных катализаторов необходимо создание интеллектуального программного комплекса для мониторинга, оптимизации и прогнозирования работы промышленных установок гидрогенизационных процессов на базе математического моделирования.

Этапы создания математической модели:

- 1. Анализ термодинамических параметров химических реакций процесса гидроочистки.
 - 2. Составление формализованной схемы превращений.
- 3. Исследование физико-химических свойств и структуры катализатора.
 - 4. Определение кинетических параметров.
 - 5. Создание модели реактора.
 - 6. Программная реализация математической модели.
- Разработка программного комплекса с целью мониторинга, оптимизации и прогнозирования.

На первом этапе работы был проведен термодинамический анализ химических реакций процесса гидроочистки и подобраны относительная реакционная способность серосодержащих соединений, которая

уменьшается в следующем ряду соединений меркаптаны > дисульфиды > сульфиды = тиофаны > тиофены > C_4 -БТ > C_3 -ДБТ > C_2 -БТ ДБТ > МДБТ >> ДМДБТ.

Также за последнее время одним из основных требований к топливу является низкое содержание ароматических углеводородов. В процессе гидроочистки происходит гидрирование ароматических соединений до насыщенных углеводородов.

В качестве исходных данных для математического моделирования были взяты экспериментальные данные, полученные на лабораторной установке при гидроочистке прямогонной дизельной фракции Рязанского НПЗ, температура 180-350°C, с общим содержанием серы 1,19%.

Гидроочистка проводилась на лабораторной установке с использованием катализатора мягкого гидрокрекинга РК-442 (Ni) на основе цеолитоподобного материала, разработанного специалистами ООО «Компания Катахим» (г. Москва) и выпускаемого ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) под маркой РК. Основные технические характеристики катализатора РК-442:

- содержит 4-6 мас.% NiO и 12-15 мас.% MoO₃;
- прочность не менее 2,0 кг/мм;
- насыпная плотность 0,6-0,8 кг/дм³;
- форма гранул экструдаты.

Каталитическую активность алюмоникельмолибденовой системы типа PK-442 изучали при следующих технологических параметрах эксплуатации:

- давление водорода 4,0 МПа;
- отношение Н₂:сырьё составляет 400:1;
- скорость подачи водорода 1,5 мл/с;
- объёмная скорость подачи сырья 3 ч⁻¹;
- масса катализатора 4,0 г;
- размер частиц катализатора от 0,5 до 2 мм;
- температура 390°С.

Объем загружаемого для испытаний катализатора можно варьировать, максимальная загрузка составляет 10 см^3 , размер частиц образца — 0.25-0.50 мм.

С использованием метода хроматомасс-спектроскопии был определен групповой состав исходной и гидроочищенной дизельной фракции (табл. 1), а также содержание различных групп сернистых соединений, относящихся к тиофеновому ряду (табл. 2, 3).

После процесса гидроочистки остаточное содержание общей серы составило 0,091 мас.%, степень удаления серы составила 95%.

Таблица 1. Изменение группового состава продуктов очистки.

Фракция	мас.%			
Фракция	НУВ	Моноарены	Биарены	Триарены
Исходная	53,8	28,2	13,8	2,2
После	64,8	21,1	10,4	1,9
гидроочистки				

НУВ – насыщенные углеводороды

Таблица 2. Содержание бензтиофеновых (БТ) сернистых соединений в продуктах очистки.

Франция	мас.%		
Фракция	C_2 -БТ, всего	С ₃ -БТ, всего	С ₄ -БТ, всего
Исходная	0,3418	1,1613	1,1555
После	0,0046	0.0145	0,0182
гидроочистки	0,0040	0,0143	0,0162

Таблица 3. Содержание дибензтиофеновых (ДБТ) сернистых соединений в продуктах очистки.

	мас.%		
Фракция	Д-БТ	Метил-ДБТ,	Диметил-
	Д-Б1	всего	ДБТ, всего
Исходная	0,2979	0,8551	0,7109
После	0,0058	0,0728	0,4387
гидроочистки	0,0038	0,0728	0,4367

Количество полученного сероводорода в результате гидрирования -1,1677 мас.%.

На начальном этапе составления математической модели были выбраны основные классы сернистых соединений сульфиды, бензтиофены ЭТО дибензтиофены, с учетом изменения содержания ароматических И насыщенных углеводородов. Предложена следующая формализованная схема процесса (рис.1).

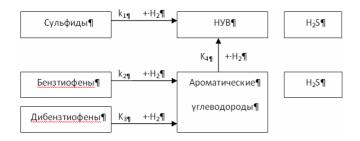


Рис. 1. Схема превращений.

Разработанная схема процесса гидроочистки дизельного топлива позволяет составить кинетические уравнения для процесса гидрирования углеводородов тиофенового ряда, сульфидов, а также изменения насыщенных и ароматических углеводородов:

$$\begin{split} &\frac{dC_{_{Cy3.}}}{dt} = -k_1 \cdot C_{_{Cy3.}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{BT}}}{dt} = -k_2 \cdot C_{_{BT}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{BT}}}{dt} = -k_3 \cdot C_{_{DET}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{HYB}}}{dt} = k_1 \cdot C_{_{Cy3.}} \cdot C_{H_2} + k_4 \cdot C_{_{aposs.}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{HYB}}}{dt} = k_2 \cdot C_{_{BT}} \cdot C_{H_2} + k_3 \cdot C_{_{AET}} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{_{aposs.}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{Aposs.}}}{dt} = k_2 \cdot C_{_{Cy3.}} \cdot C_{H_2} + k_3 \cdot C_{_{AET}} \cdot C_{H_2} - k_3 \cdot C_{_{AET}} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{_{aposs.}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{H_2}}}{dt} = -k_1 \cdot C_{_{Cy3.}} \cdot C_{H_2} - k_2 \cdot C_{_{ET}} \cdot C_{H_2} - k_3 \cdot C_{_{AET}} \cdot C_{H_2} - k_4 \cdot C_{_{aposs.}} \cdot C_{H_2}; \\ &\frac{dC_{_{H_2}S}}{dt} = k_1 \cdot C_{_{Cy3.}} \cdot C_{H_2} + k_2 \cdot C_{_{ET}} \cdot C_{H_2} + k_3 \cdot C_{_{AET}} \cdot C_{H_2}. \end{split}$$

Кинетическая модель процесса гидроочистки реального сырья весьма сложна. Это определятся, прежде всего, различием в скоростях превращения различных классов сернистых и ароматических соединений, а также изменением активности катализатора в ходе процесса. Кроме того, всегда, приходится считаться с большой вероятностью диффузионных ограничений. Наконец, влияют явления торможения реакций сероводородом при гидрогенолизе индивидуальных соединений [2].

Полученные в ходе эксперимента данные по гидроочистке дизельного топлива Рязанского НПЗ позволяют определить кинетические параметры, необходимые для создания математической модели процесса гидроочистки.

- [1] Баннов П.Г., Процессы переработки нефти. М.: ЦНИИТ Энефтехим, 224 с., **2000**
- [2] Судаков Н.А., Метод расчета выхода продуктов гидроочистки средних нефтяных фракций, *Химия и технология топлив и масел*, № 4, стр. 25-27, **2000**

Роль основания в реакции Сузуки-Мияуры

<u>Ларина Е.В.</u>, Чечиль Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.

Иркутский государственный университет, Иркутск, 664003, ул. К.Маркса, 1

tendu90@mail.ru

Особенностью кросс-сочетания арилгалогенидов с арилборными кислотами (реакция Сузуки-Мияуры) (1) является обязательное присутствие избытка основания. Однако его роль в реакции до недавнего времени оставалась совершенно неясной [1].

$$X + ArB(OH)_2 \frac{|Pd|}{OCHOBAHUE} R$$
 Ar (1)

Отсутствие понимания роли одного из необходимых компонентов реакции не позволяет проводить осмысленный поиск более эффективных каталитических систем реакции. Кроме того, не поддаются интерпретации некоторые экспериментальные факты. Например, в [2] была обнаружена сложная зависимость каталитической активности от количества основания, которая, как минимум, свидетельствует о важной функции основания в системе, определяющей эффективность катализатора. Еще экспериментальным одним удивительным является неожиданно низкая реакционная способность арилиодидов в сравнении с арилбромидами. Этот факт совершенно не укладывается в существующие уже длительное время представления о механизмах реакций кросс-сочетания с участием арилгалогенидов, реакционная способность которых всегда изменялась ArI>ArBr>>ArCl, что полностью согласовывалось с их способностью вступать в реакцию окислительного присоединения к низковалентным соединениям палладия.

Существующие гипотезы роли основания сводятся к двум возможным вариантам стадии трансметаллирования каталитического цикла реакции Сузуки-Мияуры (схема 1).

Схема 1. Гипотезы роли основания.

Согласно первой гипотезе, трансметаллирование протекает при взаимодействии соединения палладия **I** с боратными анионами **II**, образующимися под действием основания из нейтральных молекул арилборной кислоты **III**. Вторая гипотеза постулирует возможность

трансметаллирования в случае присутствия в составе палладиевого интермедиата противоиона основания IV. Главным аргументом участия боратных анионов II в реакции является их экспериментальное обнаружение в реакционной смеси [3]. Однако такая логика является неприемлемой, поскольку вполне ожилаемое формирование боратных анионов ІІ как результат взаимодействия кислоты Льюиса **III** и основания подразумевает существование как минимум равновесной концентрации исходной арилборной кислоты Ш. Кроме того, это совершенно не исключает равновесий с участием основания и палладиевых интермедиатов каталитического цикла I, IV. Важно, что сама по себе идентификация боратных анионов ІІ или соответствующих палладиевых интермедиатов IV, участвующих в относительно быстрых равновесиях с основанием, не позволяет судить об их роли трансметаллирования. В стадии Единственными доказательствами могут быть только кинетические данные.

В настоящей работе проведены модельные эксперименты с кинетическим контролем концентрации исходного соединения Pd(+2), в которых в качестве одного из реагентов использовался раствор, содержащий заранее приготовленную равновесную смесь NaOAc либо с Pd(OAc)₂ (смесь 1), либо с PhB(OH)₂ (смесь 2), которые смешивались либо с раствором РhB(OH)2, либо с раствором $Pd(OAc)_2$, соответственно. Образование соединения V со связью Pd-Ar и его повторное участие в реакции трансметаллирования приводило к образованию дифенила и Pd(0) (2) аналогично окислительному варианту реакции Сузуки-Мияуры [4].

$$ArB(OH)_{2} \qquad ArB(OH)_{2}$$

$$PdX_{2} \longrightarrow ArPdX \longrightarrow Ar-Ar + Pd(0)$$

$$XB(OH)_{2} \qquad XB(OH)_{2}$$
(2)

Установлено, что скорость реакции (2) между $Pd(OAc)_2$ и фенилборной кислотой в присутствии различных количеств NaOAc (2, 5, и 10 экв. на Pd) была всегда выше в случае использования раствора фенилборной кислоты III и раствора, содержащего равновесную смесь $Pd(OAc)_2$ с основанием (смесь 1) (рис. 1).

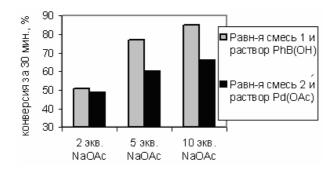


Рис. 1 Зависимость конверсии Pd(OAc)2 за 30 мин реакции от количества NaOAc.

При смешении равновесных смесей 1 и 2 с PhB(OH)₂ Pd(OAc)₂, соответственно, для установления равновесия в возникающих трехкомпонентных системах Pd(OAc)₂-PhB(OH)₂-NaOAc необходимо определенное время. При этом применение равновесных смесей 1 или 2 приводит к тому, что образующиеся трехкомпонентные реакционные системы находятся значительно отличающихся начальных условиях. Таким образом, в случае достаточно сильного влияния начального этапа реакции, на котором реакции с участием всех трех компонентов (схема 1) еще далеки от равновесия, по кинетике восстановления Pd(OAc)2 можно судить о или меньшей реакционной способности большей вводимых в реакцию реагентов. Такая ситуация возникает, равновесия скорость установления трехкомпонентной системе не слишком высока сравнении со скоростью восстановления палладия (рис. 1). В противном случае кинетика восстановления палладия не должна зависеть от того, какая из равновесных смесей (1 или 2) используется.

Обнаруженная чувствительность скорости реакции восстановления $Pd(OAc)_2$ к исходному составу реакционного раствора (рис.1) указывает на то, что наличие в системе свободной фенилборной кислоты при использовании ее раствора и смеси 1, благоприятствует реакции восстановления $Pd(OAc)_2$, протекающей через стадию трансметаллирования. Иными словами, получены свидетельства участия в стадии трансметаллирования не боратного аниона \mathbf{H} , как предполагалось большинством авторов ранее, а нейтральной молекулы кислоты \mathbf{H} .

С другой стороны, установлено, что применение вместо Pd(OAc)₂ комплексов палладия с менее основными анионами приводит к значительному падению скорости реакции с PhB(OH)₂ (2) в ряду OAc>Br>>I. При этом конверсии в системе PdI₂-NaI-PhB(OH)₂ в том числе и в присутствии основания вообше не наблюдалось. Специальными экспериментами установлено, иодидные комплексы палладия значительно превосходят по устойчивости соответствующие ацетатные (добавление эквивалентного количества NaI было достаточным для количественного образования Na₂PdI₄ из Pd(OAc)₂). Эти результаты, в свою очередь, указывают на важнейшую

роль противоиона в соединении палладия, участвующего в реакции с $PhB(OH)_2$.

Таким образом, полученные данные указывают на участие в реакции трансметаллирования нейтральной молекулы фенилборной кислоты и соединения Pd, составе основный анион. содержащего в своем Следовательно, основание в реакции Сузуки-Мияуры играет дуалистическую роль: с одной стороны, участвует в нежелательном процессе образования боратных анионов, с другой стороны, обеспечивает формирование способных к трансметаллированию интермедиатов каталитического цикла. Такая роль основания согласуется со сложным характером влияния его природы и количества на каталитическую активность [2], а также с низкой реакционной способностью арилиодидов в реакции Сузуки. В последнем случае образование эндогенных анионов иода в ходе каталитической реакции приводит к образованию устойчивых иодидных комплексов палладия, практически вступающих реакцию трансметаллирования. Необходимо отметить, аналогичные функции основания в модельных системах, содержащих добавки фосфиновых лигандов, обнаружены совсем недавно двумя исследовательскими группами [5, 6].

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы», гос. контракт № 14.740.11.1180 от 14 июня 2011 г.

- [1] Нобелевская лекция проф. А. Сузуки, http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/suz uki-lecture.html.
- [2] Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. Реакция Сузуки с арилбромидами при комнатной температуре в присутствии простой «безлигандной» каталитической системы, *Журнал прикладной химии*, т. 83, вып. 7, стр. 1142-1147, **2010**
- [3] Nunes C.M., Monteiro A.L., Pd-Catalyzed Suzuki Cross-Coupling Reaction of Bromostilbene: Insights on the Nature of the Boron Species, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 18, no. 7, pp.1443-1447, **2007**
- [4] Adamo C., Amatore C., Ciofini I., Jutand A., Lakmini H., Mechanism of the Palladium-Catalyzed Homocoupling of Arylboronic Acids: Key Involvement of a Palladium Peroxo Complex, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 21, pp. 6829-6836, 2006
- [5] Carrow B.P., Hartwig J.F., Distinguishing Between Pathways for Transmetalation in Suzuki-Miyaura Reactions, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 7, pp. 2116-2119, 2011
- [6] Amatore C., Jutand A., LeDuc G., Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base, Chemistry – A European Journal, vol. 17, no. 8, pp. 2492-2503, 2011

Моделирование процесса регенерации закоксованного хроммагниевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан

Петров Р.В., Решетников С.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5

Petrov@catalysis.ru

Регенерация закоксованных катализаторов с целью восстановления их активности является важнейшей частью технологии многих каталитических процессов. Так, в литературе [1,2] подробно изложены механизмы образования и дезактивирующего воздействия кокса на различных катализаторах, на основе которых получены уравнения потери активности. регенерация заключается выжигании коксовых отложений на катализаторе кислородом воздуха, разбавленным азотом или отходящими газами, и призвана восстанавливать активность дезактивированного катализатора. Для некоторых катализаторов также важно не допустить его перегрева при регенерации, поскольку это может приводить к уносу активного компонента или спеканию, и, как следствие, необратимой каталитической активности.

Целью настоящей работы является исследование регенерации хроммагниевого газофазного гидрофторирования перхлорэтилена пентафторэтан в адиабатическом реакторе. Параметры модели (константа скорости и тепловой эффект, порядок реакции, коэффициент диффузии, энергия активации), а так же состав кокса были определены непосредственно из экспериментальных данных дифференциальном В реакторе и уточнены посредством математического моделирования.

Процесс регенерации слоя катализатора является нестационарным и для его моделирования использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения [3]. Также используемая модель учитывает влияние скорости диффузии кислорода внутрь зерна катализатора, где и происходит процесс горения кокса.

На основе математического моделирования были исследованы режимы регенерации хроммагниевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан. Определено влияние технологических параметров (начальной концентрации кислорода в газовой смеси, времени контакта, температуры газовой смеси на входе в реактор, размера

зерна и начальной концентрации кокса в зерне катализатора) на динамику изменения концентрации кокса и температуры катализатора по длине реактора. Полученные данные являются основой для оптимизации процесса регенерации катализатора.

Анализ процесса в слое промышленного катализатора показал, что процесс горения кокса, содержащегося в катализаторе, протекает в области сильных диффузионных ограничений для зерна размером 8×12 мм. исследовании 0.25 - 0.5порошка фракции диффузионного торможения реакции отмечено не было. результаты подтверждается данными термогравиметрии (TG) дифференциального термического анализа (DTG).

При исследовании влияния температуры газа на входе в реактор (N_2+O_2) было получено, что при температуре газа катализатора ниже 350° С в начале слоя остается невыгоревший кокс, который в последующем не удается удалить повышением концентрации кислорода. Также при подаче газа, температура которого на входе ниже температуры катализатора, происходит выгорание кокса только в приповерхностном слое гранулы, что влечет за собой большой рост температуры в зоне реакции в начале регенерации и охлаждение катализатора с потерей скорости реакции в последующем.

- [1] Островский Н.М., Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука, **2001**
- [2] Буянов Р.А., Закоксование катализаторов, Новосибирск: Наука, 1983
- [3] Reshetnikov S.I., Ostrovsky N.M., Litvak G.S., Sobyanin V.A., Davydov N.A. and Ilyin A.N., Mathematical modeling of regeneration of the catalyst for tetrafluoroethane and pentafluoroethane production, IV International Conference on Chemical Reactors, Helsinki, June 5-8, 2001, Abstracs, pp. 259-261, 2001

Исследование кинетики газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125) на хромалюминиевом катализаторе

<u>Петров Р.В.</u>, Зирка А.А., Решетников С.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5

Petrov@catalysis.ru

Хладоны широко используются в качестве хладагентов, вспенивателей, аэрозольных препаратов, пропеллентов, чистящих средств и т.п. [1]. Использование полностью фторированных углеводородов является актуальной задачей, поскольку в отличие от хлоруглеводородов они не оказывают разрушающего действия на озоновый слой. Одним из озонобезопасных хладонов является пентафторэтан (хладон-125), который получают газофазным взаимодействием перхлорэтилена (ПХЭ) с фтороводородом.

Целью данной работы является разработка кинетической модели реакции, протекающей на высокоактивном хромалюминиевом катализаторе, разработанном в Институте катализа СО РАН [2].

Экспериментальные исследования проводились в проточном реакторе [3] в следующих интервалах изменения параметров: температура $300\text{-}360^{\circ}\text{C}$, давление $0.1\text{-}0.4\,$ МПа, соотношение HF:ПХЭ = 30:1-10:1, время контакта $0.03\text{-}50\,$ секунд.

описания экспериментальных данных использована модель реактора идеального вытеснения. На рисунке 1 представлена схема реакций, полученная в экспериментальных результате обработки (штриховыми линиями обозначены реакции, удаленные из схемы). Данная схема реакций составлена с учетом образования как промежуточных веществ и основного продукта: фтортрихлорэтилен CFCl=CCl2 (хладон R-1111), дифтордихлорэтилена CFCl=CFCl (хладон R-1112), 1,1дифтор-1,2,2-трихлорэтан CF₂Cl-CHCl₂ (хладон R-122), 1,1,1-трифтор-2,2-дихлорэтан CHCl₂-CF₃ (хладон R-123), 1,1,1,2-тетрафтор-2-хлорэтан CF₃-CHFCl (хладон R-124), пентафторэтан (хладон R-125), так и с учетом образования побочных соединений: 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан CF₂Cl-CFCl₂ (хладон R-113), 1,1,2,2-тетрафтор-1,2дихлорэтан CF₂Cl-CF₂Cl (хладон R-114), пентафторхлорэтан CF_3 - CF_2 Cl (хладон R-115), 1,1,1трифтор-2-хлорэтан CH₂Cl-CF₃ (хладон R-133а).

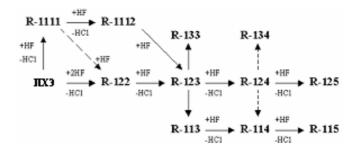


Рис. 1. Схема реакций газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан.

В результате проведенных исследований показано, что протекает сложной процесс по параллельнопоследовательной схеме, состоящей из 10 реакций (рис. 1), включающих помимо присоединения фтороводорода по двойной связи и последовательного фтор, замещения хлора на реакцию диспропорционирования (образования побочных продуктов). На основе обработанных экспериментальных данных были получены численные значения констант скоростей и энергий активации для всех реакций. Полученная кинетическая модель достаточно хорошо описывает экспериментальные данные и может служить основой для оптимизации процесса.

- [1] Отчет маркетингового исследования «Рынок хладонов в России», 2006
- [2] Симонова Л.Г., Решетников С.И., Зирка А.А. и др., Катализатор, способ его приготовления и активации и способ фторирования галогенированных углеводородов, Патент РФ N2322291 пр. от 12.03.2007
- [3] Zirka A.A., Reshetnikov S.I., Experimental study of gas-phase hydrofluorination of perchloroethylene over chromium-based catalyst, *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 88, no. 2, pp. 399-404, 2006

Исследование катализаторов низкотемпературного синтеза метанола с использованием методов квантовой химии

Попок Е.В., Кравцов А.В., Юрьев Е.М.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Evgen-san@inbox.ru

Одним из основных продуктов на мировом нефтехимическом рынке является метанол. Около 60% производимого в мире метилового спирта отправляется на дальнейшую химическую переработку, разделяющуюся на 3 направления: производство формальдегида, кислот и метилтретбутилового эфира. По оценке специалистов, дальнейший рост производства метанола будет вызван внедрением технологий, позволяющих использовать метанол в качестве топлива для прямого сжигания, а также для изготовления топливных элементов [1].

Большое количество исследований данного процесса рассматривает влияние различных промоторов на активность и термическую устойчивость катализаторов синтеза метанола. Основным направлением исследований является изучение механизма действия промотора на катализатор и численное выражение этого воздействия. Для цинк-медь-алюминиевых катализаторов синтеза метанола в качестве промоторов чаще всего применяются такие соединения как B_2O_3 , $NaNO_3$, MnO_2 , ZrO_2 и др. [2].

Целью данной работы было исследование промотированных катализаторов синтеза метанола с помощью квантово-химических методов расчета.

В современной литературе нет четкого представления о механизме синтеза метанола, а также о структуре активного центра катализатора. В работе [3] авторами исследовался механизм синтеза метанола, основанный на образовании положительно заряженного хемосорбированного комплекса при адсорбции СО на поверхности катализатора (рис. 1).

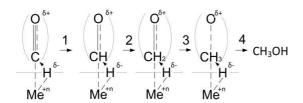


Рис. 1. Поверхностный механизм синтеза метанола [4].

Для составления структур активных центров и адсорбированных на них соединений был выбран подтвержденный ранее в работе [4] трехатомный активный центр с адсорбцией газов на меди (рис. 2).

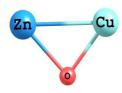


Рис. 2. Трехатомный активный центр катализатора синтеза метанола.

В качестве метода расчета для данной работы был выбран метод DFT – Density Functional Study. Теоретическим приближением являлась модель B3LYP, теория функционала плотности Беке (B3), использующая электронную корреляцию Ли Янга и Пара (LYP). Для более легких атомов базисом был избран набор 6-311G**, для более тяжелых – DGDZVP, так как базис 6-311G** рассчитан на атомы от H до Kr. Расчет проводился при температуре 543 К и давлении 6 МПа

Расчет термодинамических параметров проводился с помощью теории абсолютных скоростей реакций. Известные соотношения между термодинамическими функциями [5] позволяют выразить константу скорости через изменение энтропии и энтальпии при образовании комплексов на поверхности катализатора. Величина энтропии активации. показывающая, как изменяется энтропия системы в переходном состоянии, очевидно, определяет значение предэкспоненциального множителя.

С использованием промышленных данных об условиях процесса, были рассчитаны константы скоростей реакций с использованием уравнения Аррениуса. Сравним константы скоростей стадий рассматриваемого механизма относительно константы скорости адсорбции H_2 на поверхности катализатора (таблица 1).

Таблица 1. Относительные константы скоростей стадий синтеза метанола.

Стадия	Константа скорости
Адсорбция СО	1,92
Адсорбция Н2	1
Стадия 1 (рис. 1)	2,39·108

Стадия 2 (рис. 1)	7,28·10 ⁸
Стадия 3 (рис. 1)	6,3·10 ⁸
Стадия 4 (рис. 1)	1,57·108

Из полученных результатов можно сделать вывод, что лимитирующей стадией процесса синтеза метанола является адсорбция водорода на поверхности катализатора. Этот результат согласуется с работами [4, 6], в которых также лимитирующей стадией процесса признается адсорбция H₂.

Дальнейшие расчеты были направленны на исследование процесса адсорбции H_2 на поверхности промотированных катализаторов низкотемпературного синтеза метанола. В качестве промоторов для данных катализаторов чаще всего используют такие химические элементы как Zr, B, Mn и dp.

Для квантово-химических расчетов были выбраны описанные в литературе каталитические системы, основанные на стандартных Zn-Cu-Al-контактах с добавлением Zr и B [2, 6]. Исходя из указанных выше представлений о механизме синтеза и активных центрах катализатора, были предложены следующие структуры активных центров (на рисунке 3 приведены оптимизированные расчетные структуры).

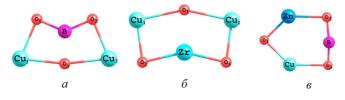


Рис. 3. Активные центры промотированных катализаторов.

Сравним константы скоростей адсорбции H_2 на промотированных катализаторах относительно константы скорости адсорбции H_2 на непромотированном катализаторе (таблица 2).

Из приведенных результатов видно. что Zn-Cu-Al-катализатор, промотированный бором активный центр которого входят и цинк, и бор (рис. 3, 6), обладает большей скоростью по целевой реакции. Скорость адсорбции водорода y катализатора, промотированного Zr, более чем в два раза меньше, чем у промотированного бором, но ланный катализатор более распространен в связи с его большей устойчивостью. Лабораторные испытания катализаторов не показывают таких результатов в связи с тем, что сохранить высокую активность и стабильность для промотированных катализаторов крайне сложно. Поэтому в промышленных установках данные контакты пока не применяются [2, 6].

Таблица 2. Относительные константы скорости адсорбции H_2 на различных катализаторах синтеза метанола.

Состав активного центра	Константа скорости	
ZnCuO	1	
Си ₂ ВО ₃ (рис. 3, а)	0,02	
Cu ₂ ZrO ₃ (рис. 3, б)	8,32	
CuZnBO ₃ (рис. 3, в)	17,68	

Полученные результаты можно использовать для тестирования промотированных катализаторов на существующих математических моделях, приведенных в литературе [2, 6]. Это позволит прогнозировать работу данных катализаторов еще до их промышленного внедрения. С помощью моделей с рассчитанными кинетическими параметрами можно прогнозировать выход целевого продукта, перепад температуры по реактору, оценить требуемый объем катализатора. Все эти расчеты позволят сохранить активность катализатора на протяжении всего срока службы.

- [1] Рынок метанола в России [Электронный ресурс], http://www.metaprocess.ru/files/methanol_market/, 31.04.2010
- [2] Lee K.H., Lee J.S., Effects of catalyst composition on methanol synthesis from CO₂/H₂, *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 12, no. 4, pp. 460-465, **1995**
- [3] Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М., Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических методов расчетов, Известия Томского политехнического университета, т. 318, №. 3, стр. 69-72, 2011
- [4] Кравцов А.В. О динамических особенностях механизма реакции гидрирования окиси углерода, *Вопросы кинетики и катализа. Межвузовский сборник*, Иваново: Наука, стр. 33-40. **1980**
- [5] Киперман Л.С. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М.: Химия, 352 с., **1979**
- [6] Lim H.-W., Park M.-J., Kang S.-H., Chae H.-J., Bae J.W., Jun K.-W., Modeling of the Kinetics for Methanol Synthesis using Cu/ZnO/Al₂O₃/ZrO₂ Catalyst: Influence of Carbon Dioxide during Hydrogenation, *Industrial Engineering Chemistry Research*, vol. 23, no. 48, pp. 10448-10455, 2009

Мониторинг работы установки каталитического риформинга бензинов Л-35-11/600 методом математического моделирования

Продан В.И. Дериглазов В.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, пр.Ленина 30

r.stine @mail.ru

Каталитический риформинг бензинов является одним из наиболее важных процессов современной нефтепереработки.

Получение высокооктановых компонентов моторного топлива на Pt-Re катализаторах является основной и наиболее дешевой технологией производства бензинов. Постоянно ведется поиск более эффективных вариантов технологического оформления процесса, способствующих снижению ароматических углеводородов в риформате и увеличению выхода октанотонн бензина. При этом проблема дезактивации катализатора остается одной из главных и наиболее сложных, и не может быть решена без использования новых информационных технологий [1].

Исследования в области катализа позволили улучшить катализаторы риформинга таким образом, что они обеспечивают выход продукта на уровне максимально бликом к термодинамически возможному. Поэтому дальнейшее совершенствование технологии производства бензинов непосредственно связано с повышением уровня эксплуатации и правильным выбором каталитических систем.

Применение компьютерных моделирующих систем в этом случае является актуальным, так как они позволяют проводить не только мониторинг работы установок каталитического риформинга с целью оптимизации технологического режима их работы и проведения процесса на уровне максимально близком к оптимальному, но и прогнозировать сроки работы катализатора в текущем сырьевом цикле, скорости его дезактивации.

химической технологии топлива и На кафедре химической кибернетики Нашионального исследовательского Томского политехнического университета разработана система контроля работы катализатора для процесса каталитического риформинга. Основу этой системы контроля составляет математическая модель, основанная на физико-химических кинетических закономерностях превращения углеводородов. Модель описывает основные и побочные реакции, протекающие в условиях каталитического риформинга дегидрирование нафтенов, дегидроциклизация парафинов, гидрокрекинг парафинов и гидрогенолиз нафтенов, образование непредельных

промежуточных продуктов уплотнения (НППУ) с последующей графитизацией до плотного кокса (рис. 1) [2]. При этом дезактивация катализатора — многостадийный процесс, который состоит из взаимосвязанных, одновременно протекающих явлений.

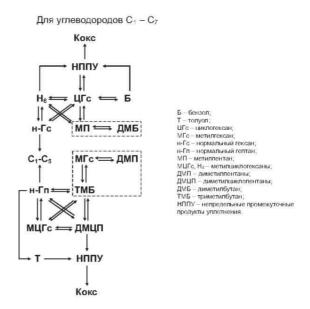


Рис. 1. Схема химических превращений углеводородов.

Механизм образования кокса достаточно сложен. Одними из основных факторов, влияющих на образование кокса, являются:

- 1) состав сырья, структура и содержание углеводородов (алканов, алкенов, нафтенов, ароматики и т.д.);
- 2) технологические условия (расход сырья, температура);
- 3) свойств катализатора, зависящие от числа и доступности активных центров.

В качестве основного критерия при оценке эффективности работы катализатора используется оптимальная активность, которая рассчитывается из условия равновесия реакций коксообразования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения, протекающих на Pt-центрах в избытке водорода (рис. 2).

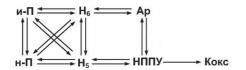


Рис.2. Схема коксообразования: и- Π – изопарафины; н- Π – нормальные парафины; H_6 – циклогексаны; H_5 – циклопентаны; Ар – ароматические углеводороды; НППУ – непредельные промежуточные продукты уплотнения (обратимый кокс); Кокс – кокс графитизированной структуры.

Оптимальная активность определяется соотношением скоростей целевых реакций риформинга и равновесием реакций образования и гидрирования коксогенных структур. При значениях текущей активности, равных значениям оптимальной активности, наблюдается максимальная селективность процесса.

Таким образом, на производстве постоянно необходимо вести процесс на уровне, максимально близком к оптимальному.

Объектом проведенного исследования стала установка каталитического риформинга Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Ленинградской области, где был загружен Pt-Re катализатор REF-23. Используя данные о технологических параметрах процесса, были определены эксплуатационные показатели работы установки.

На рис. 3. приведено сравнение текущей и оптимальной активности катализатора установки Л-35-11/600. Среднее отклонение текущей активности от оптимальной за цикл составило 0,06 отн. ед.

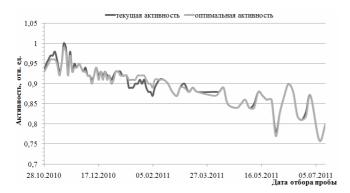


Рис.3. Сравнение текущей и оптимальной активности катализатора установки Л-35-11/600

Неполная загрузка установки по сырью привела к отклонению уровня текущей активности от оптимальной. Правильный подбор технологических параметров (температура, кратность циркуляции ВСГ) позволил поддерживать коксообразование на постоянном уровне, и обеспечить максимальный выход жидких углеводородов.

На рис. 4. приведен выход стабильного катализата при работе на текущей и оптимальной активностей. Данный график подтверждает, что установка работала в режиме близком к оптимальному. Технологический режим, заданный на установке обеспечивал требуемый выход

риформата. На конец исследуемого периода выход стабильного катализата составил 82,5 октанотонн.

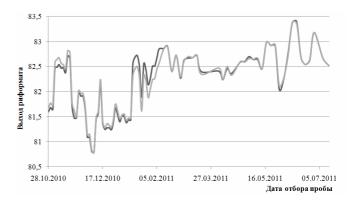


Рис.4. Выход стабильного катализата при работе на текущей и оптимальной активностей.

Работа установки на оптимальном режиме позволяет продлить срок службы катализатора до регенерации и получить высокооктановый компонент моторного топлива с высоким октановым числом.

Мониторинг работы установки Л-35-11/600 с использованием программно-реализованного метода компьютерного прогнозирования показал:

- после 10 месяцев работы активность катализатора составила 0.8 отн. ед.;
- средний выход риформата за цикл 82,5 октанотонны;
- правильный подбор технологических параметров обеспечил протекание процесса на уровне максимально близком к оптимальному, в связи с чем регенерация катализатора, работающего с ноября 2010 года, на данный момент не требуется.

Применение моделирующих компьютерных систем в химической технологии в настоящее время относится к прогрессивным направлениям развития химической промышленности. Данные модели обладают прогнозирующей способностью, что также является их неоспоримым преимуществом.

Прогнозирование активности катализатора является значимым, т.к. это способствует оптимальному ведению процесса с получением максимального выхода продуктов риформинга, что позволяет обеспечить ресурсоэффективность процесса, улучшить техникоэкономические показатели, как установки, так производства в целом.

- Баннов П.Г., Процессы переработки нефти, М.: ЦНИИТЭНефтехим, 224 с., 2000
- Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы, Томск: STT, 192 с., 2000

Механизм каталитического декарбоксилирования жирных кислот на палладии. Моделирование методом DFT

Шамсиев Р.С.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86

Shamsiev.R@gmail.com

Превращение жирных кислот в углеводороды вызывает в настоящее время повышенный интерес в связи с тем, что она может служить основой для получения биотоплива из возобновляемого растительного сырья происхождения. На примере стеариновой кислоты [1, 2] установлено, что В присутствии палладиевых катализаторов (нанесенных на γ-Al₂O₃), при температуре 350°C, в основном, протекают реакции декарбоксилирования и декарбонилирования кислот до углеводородов. Целью данной работы было квантовохимическое моделирование реакции декарбоксилирования пропионовой кислоты (как модели жирной кислоты) на палладиевых центрах.

Квантово-химическое моделирование выполнено в скаляр-релятивистском подходе метода теории функционала плотности. Использован неэмпирический обменно-корреляционный функционал РВЕ и всеэлектронный базисный набор. В качестве модели каталитического центра был выбран малый палладиевый кластер Pd_4 , который, по нашим данным [2], имеет форму слегка искаженного тетраэдра в основном триплетном состоянии.

Как показали расчеты, механизм реакции декарбоксилирования пропионовой кислоты включает в себя следующие ключевые стадии: координацию молекулы кислоты на палладиевом кластере (1); разрыв С-Н связи (2); разрыв С-С связи (3) и гидридный перенос с частицы -СООН на кластер с образованием молекулы СО₂ (4).

Установлено, что наиболее высокую энергию (ΔG_{623}^{\pm} = 27,9 ккал·моль⁻¹) на всем пути реакции декарбоксилирования имеет переходное состояние (ПС) стадии **3** (рис. 1). В связи с этим, стадия разрыва С-С связи может рассматриваться как скорость-определяющая. В результате протекания стадии **3** формируются молекула этилена и частица -СООН, связанная с кластером через атом углерода. Молекула этилена, в свою очередь,

гидрируется до этана с относительно невысокими активационными барьерами. Отметим особенность стадии $\bf 4$ - по кинетическим причинам перенос атома водорода осуществляется именно на один из атомов палладия, а не на олефин или на другой атом водорода (с возможным образованием молекулярного $\bf H_2$).

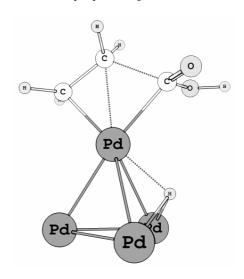


Рис. 1. Структура ПС стадии разрыва С-С связи.

- [1] Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р., Каталитический синтез водорода, *Нефтехимия*, т. 50, № 4, стр. 317, **2010**
- [2] Беренблюм А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С., Кацман Е.А., Данюшевский В.Я, О механизме каталитического превращения жирных кислот в углеводороды в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия, *Нефтехимия*, т. 51, № 5, стр. 342-347, **2011**

Сравнительное квантово-химическое исследование декарбонилирования пропионовой кислоты на кластерах M_4 (M=Ni, Cu, Pd, Pt)

Шамсиев Р.С., Беренблюм А.С.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571, пр. Вернадского, 86

Shamsiev.R@gmail.com

В литературе имеются данные о каталитической активности металлических катализаторов, нанесенных на различные подложки, в деоксигенации стеариновой кислоты [1-3]. Активность этих катализаторов зависит от природы металла. В настоящей работе приведены результаты квантово-химического моделирования реакции декарбонилирования пропионовой кислоты (как модели стеариновой кислоты) на металлических кластерах M_4 , где M=Ni, Cu, Pd и Pt.

Расчеты выполнены в рамках скаляр-релятивистского метода DFT с использованием обменно-корреляционного функционала PBE, включающего градиент электронной плотности. Термодинамические параметры вычислены при температуре эксперимента [3] (623 K). Согласно полученным нами результатам, кластеры Pd4, Ni4 и Pt4 имеют форму слегка искаженного тетраэдра и находятся в основном триплетном состоянии, а Cu4 имеет форму плоского ромба и синглетное состояние.

Как показало квантово-химическое моделирование, механизм декарбонилирования пропионовой кислоты состоит из следующих основных стадий: координация молекулы кислоты на кластере (1), разрыв С-Н связи (2), разрыв С-С связи (3) с образованием -СООН частицы и олефина, распад -СООН частицы по связи С-О с образованием молекулы СО и ОН-группы (4) и присоединение атома Н к гидроксильной группе с образованием молекулы воды (5).

Обнаружено, что в случае Cu, Ni или Pt протекание стадии **4** приводит к формированию стабильных интермедиатов (рис. 1), относительная энергия Гиббса которых заметно ниже энергий продуктов.

Установлено, что для реакции декарбонилирования, протекающей на Pd, Ni или Pt скорость-определяющей является стадия 3, в то время как на меди лимитирует реакцию не разрыв связи С-С, а стадия 5. Рассчитанные

энергии активации лежат в пределах 27,9-44,3 ккал·моль $^{-1}$. Согласно этим значениям металлы по каталитической активности можно расположить в ряд Pd > Cu > Pt > Ni.

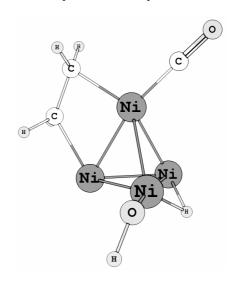


Рис. 1. Структура никелевого интермедиата стадии разрыва С-О.

- [1] Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р., Каталитический синтез водорода, *Нефтехимия*, т. 50, № 4, стр. 317, **2010**
- [2] Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P. Eranen K., Murzin D.Yu., Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res*, vol 45, pp. 5708, 2006
- [3] Беренблюм А.С., Подоплелова Т.А., Шамсиев Р.С. и др. О механизме каталитического превращения жирных кислот в углеводороды в присутствии палладиевых катализаторов на оксиде алюминия, *Нефтехимия*, т. 51, № 5, стр. 342-347, **2011**

Разработка кинетической модели процесса полимеризации гексена на трихлориде титана в диффузионной области

<u>Станкевич¹ В.С.</u>, Романенко² С.В., Несын³ Г.В.

 1 ООО «НИОСТ», г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270 2 Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30 3 ООО «НИЦТНН», г. Москва, ул. Большая Полянка, д.57

svse@niost.ru

В основе способов получения современных суспензионных антитурбулентных присадок лежит блочная полимеризация высших альфа-олефинов на катализаторах Циглера-Натта [1-2]. В настоящей работе изучалась кинетика блочной полимеризации альфагексена, протекающей на трихлориде титана.

Как известно [3], механизм полимеризации олефинов на каталитических системах Циглера-Натта основан на многократно повторяющейся мономолекулярной реакции, протекающей на активных центрах гетерогенного катализатора. Согласно теоретическим представлениям [4-6], скорость химической реакции будет определяться степенью заполнения каталитической поверхности, то есть концентрацией активных центров катализатора, вовлеченных в процесс полимеризации:

$$\frac{dC}{dt} = -k \, C_z \tag{1}$$

где C — концентрация гексена, г/л; k' — эффективная константа скорости полимеризации, \mathbf{q}^{-1} ; C_Z — концентрация активных центров, вовлеченных в процесс полимеризации, г/л.

Частицы катализатора имеют размер порядка 10 мкм и равномерно распределены в реакционном объеме. В литературе подобного рода процесс названы микрогетерогенными [7, 8]. Скорость микрогетерогенных процессов зависит как от скорости непосредственно химической реакции, так и от скорости диффузии реагирующего вещества к поверхности микрочастиц катализатора. В этом случае эффективная константа скорости может быть рассчитана следующим образом:

$$k' = \frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \tag{2}$$

где k – константа скорости химической реакции; β – константа массоотдачи к поверхности микрочастицы катализатора.

Так как реакция полимеризации гексена протекает по мономолекулярному механизму, то степень заполнения поверхности может быть рассчитана из уравнения Ленгмюра—Хиншельвуда:

$$C_{z} = \frac{bCZ}{1 + bC + b_{n}C_{n}} \tag{3}$$

где b – константа адсорбции гексена, \mathbf{q}^{-1} ; Z – концентрация всех активных центров катализатора, \mathbf{r}/\mathbf{n} ; b_{II} – константа адсорбции полимера \mathbf{q}^{-1} ; C_{II} – концентрация полимера, \mathbf{r}/\mathbf{n} .

Поскольку степень полимеризации гексена достигает значений порядка 10^5 , то справедливо неравенство $bC >> b_{II}C_{II}$. Тогда, подставляя выражение (3) в уравнение (1), получим уравнение описывающее процесс полимеризации гексена:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \cdot \frac{bCZ}{1 + bC} \tag{4}$$

Главной особенностью процесса является хорошая растворимость образующего полимера в мономере, что приводит к быстрому увеличению вязкости системы с ростом конверсии. На поздней стадии полимеризации, реакционная масса переходит из состояния раствора в состояние студня, что, с одной стороны, приводит к неизбежному возникновению диффузионных осложнений, а с другой, препятствует полному насыщению поверхности катализатора. В данной ситуации уравнение (4) можно переписать следующим образом:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot \beta}{k + \beta} \cdot bCZ \tag{5}$$

Коэффициент массоотдачи к поверхности катализатора β характеризует влияние диффузионных осложнений, возникающих в процессе диффузии мономера из реакционного объема к поверхности катализатора. Поскольку с ростом конверсии все более увеличивается концентрация полимера реакционном молекулам мономера становится диффундировать к поверхности катализатора. Поэтому коэффициент массоотдачи будет уменьшаться временем, что предлагается выразить в виде обратной зависимости, согласно которой вначале происходит быстрое снижение значения β , а затем снижение постепенно замедляется:

$$\beta = \frac{\beta_0}{1 + \alpha t} \tag{7}$$

где β_0 — значение коэффициента массоотдачи в начале реакции; α — коэффициент, характеризующий скорость изменения значения β .

Подставляя выражение (7) в уравнение (6), получаем:

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{k \cdot \frac{\beta_0}{1 + \alpha t}}{k + \frac{\beta_0}{1 + \alpha t}} \cdot bCZ \tag{8}$$

После преобразования и интегрирования уравнения (8) получаем следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{k\alpha t}{\beta_0 + k}\right)^{-\frac{b\beta_0 Z_0}{3\alpha}} \tag{9}$$

Уравнение (9) описывает кинетику процесса полимеризации гексена на микросферическом катализаторе В области внешней диффузии. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (21) представлена на рис. 1.

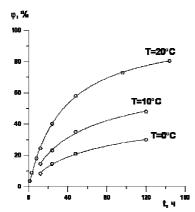


Рис. 1. Зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при различных температурах и концентрации катализатора $Z_0 = 0.04$ г/л.

Попытка рассчитать коэффициенты уравнения (9) показала, что коэффициенты α и β_0 могут изменяться в широких пределах, но при этом соотношение β_0/α сохраняется относительно постоянным. Объяснить данное явление достаточно легко. Для этого нужно обратить внимание, что $\beta_0 >> k$. Приняв во внимание указанное условие, а также обозначив $\beta_0/\alpha = \gamma$, получаем следующее выражение:

$$\varphi = 1 - \left(1 + \frac{kt}{\gamma}\right)^{\frac{b\gamma Z_0}{3}} \tag{10}$$

Коэффициенты уравнения (22) могут быть определены с высокой точностью, их значения приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения констант b и γ при различных температурах.

Константа	Температура, С			
	20	10	0	
$b, 4^{-1}$	3,17	4,47	5,65	
γ	24,3	5,68	2,26	

Аппроксимация экпериментальных данных с помощью уравнения (10)при различных концентрациях катализатора (рис. 2) показала, что коэффициент у также будет зависеть от концентрации катализатора (табл. 2). Объясняется это тем, что с увеличением концентрации

катализатора возрастает скорость процесса и скорость снижения коэффициента массоотдачи β_0 . Другими словами, с увеличением концентрации катализатора будет увеличиваться значение α .

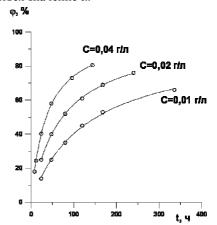


Рис. 2. Зависимость степени конверсии мономера от времени полимеризации при различных концентрациях катализатора и температуре 20°С.

Значения констант b и γ при различных Таблица 2. концентрациях катализатора.

Константа	Кон	Концентрация, г/л		
	0,04	0,02	0,01	
$b, 4^{-1}$	3,17	3,21	3,35	
γ	24,3	42,8	68,3	

Математическая модель, представленная уравнением (10) и описывающая кинетику полимеризации гексена в области внешней диффузии, имеет важное практическое значение. В случае планирования синтезов полигексена с высокой степенью конверсии (75% и выше) предложенная модель позволяет прогнозировать значение величины конверсии в зависимости от времени реакции при различных температурах и концентрации катализатора.

- Несын Г.В., Сулейманова Ю.В., Полякова Н.М., Филатов Г.П., Антитурбулентная присадка суспензионного типа на основе полимеров высших альфа-олефинов, Известия ТПУ, № 3, стр. 112-115, 2006
- Krentsel B.A., Kissin Y.V., Kleiner V.I., Stotskaya L.L. Polymers and Copolymers of Higher alpha-olefins, Munich; Vienna; New York: Hanser, Ch. 8, 243 p., 1997
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 8, Ziegler-Natta Catalysts, N.Y.: Wiley InterScience, pp. 517-536, 2009
- Краснов К.С., Физическая химия. Кн. 2. Электрохимия. [4] Химическая кинетика и катализ, М.: Высшая школа, 319 с., 2001
- Боресков Г.К., Гетерогенный катализ, М.: Наука, 304 с., 1986 [5]
- [6] Крылов О.В. Гетерогенный катализ, М.: ИКЦ «Академкнига», 679 c., 2004
- Франк-Каменецкий Д.А., Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 408 с., 2008
- Дельмон Б., Кинетика гетерогенных реакций, М.: «Мир», 556 с., 1972

Математическое моделирование мультидисперсной адсорбционно-каталитической системы для очистки отходящих газов от органических примесей

Зажигалов С.В., Чумакова Н.А., Загоруйко А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

zazhigalov@gmail.com

Адсорбционно-каталитический процесс снижения концентрации летучих органических соединений (ЛОС), включающий адсорбцию ЛОС поверхности катализатора при комнатной температуре периодическим сжиганием накопленных ЛОС при температуре, повышенной многообещающая энергосберегающая технология очистки отходящих газов промышленных производств [1]. Однако, эффективность очистки в таком процессе может быть существенно снижена десорбцией неокисленных ЛОС обратно в газовый поток на стадии сжигания [2].

Один из способов преодолеть этот недостаток – использование мультидисперсного адсорбционно-каталитического слоя, состоящего из относительно крупных зерен (5-10 мм) катализатора-адсорбента и каталитически активных микроволокон толщиной ~10 мкм. Во время нагрева на стадии регенерации микроволокнистый катализатор при контакте с горячим газовым потоком нагревается намного быстрее, чем гранулы сорбента-катализатора, вследствие намного большей удельной поверхности волокон. Соответственно, десорбирующиеся при регенерации ЛОС будут попадать в среду уже разогретого микроволокнистого катализатора, который обеспечит их эффективное окисление.

Для подтверждения этой гипотезы была поставлена математическая модель, описывающая данный адсорбционно-каталитический процесс в мультидисперсном слое.

Модель рассматривается области $\Omega = [0, R] \times [0, L] \times [0, T_k]$ трех переменных (r, l, t), где r – переменная по радиусу гранул, l — длине слоя, t — времени. Математическое описание материального баланса на зернах представляет собой краевую задачу для двух уравнений параболического диффузионных дополненных обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ) по времени для концентраций веществ на поверхности (в каждой точке по радиусу). Материальный баланс по газовой фазе описывается системой двух ОДУ по l, материальный баланс для волокон состоит из двух алгебраических уравнений. Тепловые балансы для газовой фазы, зерен и волокон представляют собой ОДУ по l, интегро-дифференциальное уравнение и уравнение теплопроводности, соответственно.

По результатам численного решения уравнений модели было показано, что добавление в слой микроволокнистого катализатора приводит к значительному повышению степени очистки в адсорбционно-каталитическом процессе (рис. 1).

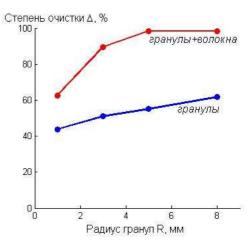


Рис. 1. Зависимость степени очистки от радиуса гранул в слоях с волокнами и без.

- Zagoruiko A.N., Kostenko O.V., Noskov A.S., Development of the adsorption-catalytic reverse-process for incineration of volatile organic compounds in diluted waste gases, *Chemical Engineering Science*, vol. 51, p. 2989-2994, 1996
- [2] Vernikovskaya N.V., Zagoruiko A.N., Chumakova N.A., Noskov A.S., Mathematical modeling of unsteady-state operation taking into account adsorption and chemisorption processes on the catalyst pellet, *Chemical Engineering Science*, vol. 54, p. 4639-4643, 1999

Компания ООО «ДЕЛЬРУС-ТОМСК»

начала свою деятельность как самостоятельное региональное представительство ассоциации Дельрус 19 мая 2003 года и за 8 лет превратилась в одного из крупнейших поставщиков оборудования и расходных материалов для лечебно-профилактических учреждений Томской области и Сибирского региона.



Главное направление деятельности – продвижение инновационных решений и технологий в области медицины в практическое здравоохранение, участие в разработке и реализации программ развития специализированных видов медицинской помощи населению, комплексное

DENBPYC

оснащение лечебных учреждений, монтаж и техническое обслуживание медицинского оборудования, консультативная поддержка.

Очень важной и отличительной особенностью компании является реализация товаров медицинского назначения собственного производства. Действующие предприятия ассоциации Дельрус расположены в городах Дубна, Екатеринбург, Казань, Краснодар.

Кроме того, компания является эксклюзивным дистрибьютором всемирно известных фирм: Admeco (Швейцария), Green Cross Corporation (Корея), Asahi Medical Co., Ltd. (Япония), Terumo Co. (Япония), Biosensors International (Швейцария), Choongwae Medical Corporation (Корея), Jung Rim Medical (Корея), Thermo Electron Corporation (Германия), MGB Endoscopische Geräte GmbH. Berlin (Германия), Nikkiso (Япония), Stryker (США), Тесап (Австрия) и многих других; официальным дистрибьютором фирм: Sanyo (Япония), GE Healthcare (США), Johnson&Johnson (США), Medison (Корея), Italray (Италия) и многих других.

В ООО «Дельрус-Томск» трудятся специалисты с высшим медицинским образованием, в том числе имеющие учёные степени, врачи с опытом работы в практическом здравоохранении, инженеры, прошедшие стажировку в фирмах-производителях медицинского оборудования.

С 2005 года в компании получило активное развитие новое направление – проработка уникальных проектов и осуществление поставок оборудования исследовательского и научного назначения (электронная микроскопия, аналитическое оборудование, измерительное оборудование, биотехнологии), а с 2008 года – также и оборудования промышленного назначения. Каталог продукции пополнился оборудованием ведущих мировых производителей: JEOL Ltd. (Япония), Shimadzu Corporation (Япония), SPS Syntex (Япония), Agilent Technologies (США), LINN (Германия), FCT Systeme GmbH (Германия) и др. Среди наших заказчиков и партнёров – высшие учебные заведения, научно-исследовательские институты разной подчинённости, научно-производственные объединения, предприятия (СХК, Холдинговая компания «НЭВЗ-Союз» и др.). Так, например, деятельность компании способствовала появлению в составе Национального исследовательского Томского политехнического университета нового структурного подразделения – кафедры наноматериалов и нанотехнологий.

ООО «Дельрус-Томск» проводит большую рекламную работу, постоянно участвует в семинарах, конференциях и выставках по профилю деятельности.

В 2003 году Томская Торгово-Промышленная палата за достижения в области развития производства, расширение рынков сбыта и развитие межрегиональных связей присвоила компании звание «Активный участник рынка». В 2007 году ООО «Дельрус-Томск» получило сертификат соответствия, подтверждающий, что система менеджмента качества организации соответствует международному стандарту ISO 9001:2000. В 2010 году компания стала победителем Всероссийского конкурса ICIC «Добросовестный поставщик 2010» в номинации «За эффективность производства и конкурентоспособность продукции, соответствие международным нормам менеджмента и качества» и была награждена золотой медалью и дипломом.

Компания осознаёт большую моральную ответственность перед обществом за свою деятельность, а потому добросовестно относится к оказанию комплексных услуг своим заказчикам и гарантирует качество поставляемой продукции.

Россия, 634050, Томск, пр. Ленина, 94, офис 408 тел./факс: (382-2) 51-18-65, 51-41-99, 51-67-08 e-mail: delrus@mail.tomsknet.ru









LCMS-8030 — ТРОЙНОЙ КВАДРУПОЛЬНЫЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ВЭЖХ

Тройная Квадрупольная Масс-спектрометрия — это техника для точного количественного анализа и подтверждения гипотез о наличии следов определяемых компонентов в сложных матрицах. Спектр приложений крайне широк: это — выявление медикаментов и метаболитов в биологических пробах, контроль качества и безопасности фармацевтических продуктов, пищевых продуктов, объектов окружающей среды, криминалистические, допинговые и клинические исследования.



Новая разработка Шимадзу является дальнейшим развитием техники сверхбыстрой высокоэффективной жидкостной хроматографии (UFHPLC), в области которой Шимадзу занимает лидирующую позицию и имеет богатый опыт. Тройной квадрупольный масс-спектрометрический детектор LCMS-8030 идеально дополняет как традиционные HPLC, так и системы UFHPLC. Объединение системы сверхбыстрого разделения с системой сверхбыстрого детектирования позволяет в разы увеличить производительность без проигрыша в чувствительности и разрешающей способности.

Комбинация сверхбыстрого MRM (мониторинга множественных реакций) и сверхбыстрого переключения полярностей

Система Shimadzu для сверхбыстрой хроматографии Nexera обеспечивает исключительное хроматографическое разрешение. В комбинации с LCMS-8030 гарантируется надежное и точное детектирование пиков шириной 1 сек. Переключение полярностей в течение 15 миллисекунд, реализованное в LCMS-8030, определяет новый стандарт в технике тройного квадруполя.

Сверхбыстрое сканирование со скоростью 15 000 аем/сек гарантирует богатство информации

Сверхбыстрое переключение полярностей и Сверхскоростные MRM-переходы обеспечивают точные и воспроизводимые результаты при количественном анализе. Технология развернутого синхронного сканирования, использование высоких скоростей сканирования 15 000 аем/с позволяют получать полные сканы спектров в сериях MRM измерений, обеспечивая подтверждение целевых компонентов с помощью богатых информацией спектров продукт-ионов.

OOO "Дельрус-Томск"
Оснащение научных учреждений delrus@mail.tomsknet.ru



КАТАЛИЗ: ОТ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сборник научных трудов Всероссийской научной школы-конференции молодых учёных

21-24 ноября 2011 г.

Компьютерная верстка *В.С. Мальков* Дизайн обложки *О.И. Киреева*

Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Подписано к печати 14.11.2011. Формат 60х84/8. Бумага «Снегурочка». Печать XEROX. Усл. печ. л. 10,11. Уч.-изд. л. 9,15. Заказ 2081-10 Тираж 150 экз.



Национальный исследовательский Томский политехнический университет Система менеджмента качества Томского политехнического университета сертифицирована



NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008

издательство тпу. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30 Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru