МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

КАТАЛИЗ: ОТ НАУКИ К ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сборник трудов
II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых

28 октября – 02 ноября 2012 г.

Томск 2012

УДК 544.47/544.72+661.7
ББК 24.54
П75

П75 **Катализ: от науки к промышленности:** сборник трудов II Всероссийской научной школы-конференции молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности» / Томский государственный университет. – Томск: Изд-во «Иван Федоров», 2012. – 202 с.

ISBN 978-5-91701-064-9

Сборник посвящен 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.

Издание осуществлено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту №12-03-06838-моб_г.

УДК 544.47/544.72+661.7
ББК 24.54

II Всероссийская научная школа-конференция молодых ученых «Катализ: от науки к промышленности»

ОРГАНИЗАТОРЫ
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Лаборатория каталитических исследований ХФ ТГУ
Малое инновационное предприятие ООО «Новохим», г. Томск
Администрация г. Томска
Администрация Томской области
ОАО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай»
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере
Российский фонд фундаментальных исследований

СПОНСОРЫ
ЗАО «Донау Лаб Москва»
ООО «Ростбиохим»
ООО «Тирит»
ООО «Техноинфо»

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА
Журнал «Кинетика и катализ»
Журнал «Катализ в промышленности»
Журнал «Территория интеллекта»

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Майер Г.В.	**председатель** д.ф.-м.н., профессор ректор ТГУ, г. Томск
Пармон В.Н.	**сопредседатель** академик РАН директор ИК СО РАН, г. Новосибирск
Сакович Г.В.	**сопредседатель** академик РАН ИПХЭТ СО РАН, г. Бийск
Жарков А.С.	**сопредседатель** чл.-корр. РАН Генеральный директор ОАО «ФНПЦ «Алтай», г. Бийск
Бухтияров В.И.	чл.-корр. РАН ИК СО РАН, г. Новосибирск
Решетников С.И.	д.х.н., с.н.с. ИК СО РАН, г. Новосибирск
Курзина И.А.	д.ф.-м.н., зав. ЛКИ ХФ ТГУ, г. Томск
Белый А.С.	д.х.н., зав. лаб. ИППУ СО РАН, г. Омск
Курина Л.Н.	д.х.н., профессор ТГУ, г. Томск
Водянкина О.В.	д.х.н., профессор ТГУ, г. Томск
Ельцов К.Н.	д.ф.-м.н., зав. отделом ИОФ РАН, г. Москва
Аширов Р.В.	к.х.н. Генеральный директор ООО «НИОСТ», г. Томск
Фельдман Б.М.	к.т.н., в.н.с. ФГУП «ГНЦ «НИОПИК», г. Москва
Изаак Т.И.	к.х.н., доцент ТГУ, г. Томск

ОРГКОМИТЕТ

Князев А.С.	**председатель** к.х.н., с.н.с. ТГУ, г. Томск
Водянкина О.В.	**сопредседатель** д.х.н., профессор ТГУ, г. Томск
Едгулова Т.В.	**секретарь** г. Томск
Мальков В.С.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Харламова Т.С.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Магаев О.В.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Салаев М.А.	к.х.н. ТГУ, г. Томск
Стадниченко А.И.	к.х.н. ИК СО РАН, г. Новосибирск
Никитич М.П.	к.х.н., с.н.с. ТГУ, г. Томск
Крейкер А.А.	ТГУ, г. Томск
Новиков Д.В.	ТГУ, г. Томск
Савельева А.С.	ТГУ, г. Томск
Золотухина Н.Ю.	ТГУ, г. Томск
Казьмин Г.П.	Администрация г. Томска, представитель Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере

Пленарные лекции

Approaching realistic conditions studies of surfaces and catalysts

Francisco J. Cadete Santos Aires

Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon IRCELYON (UMR5256 CNRS/Université Lyon I) 2, Avenue Albert Einstein. 69626-Villeurbanne cedex. France

francisco.aires@ircelyon .univ-lyon1.fr

Catalytic surfaces and catalysts are not static during reaction and their properties (morphology, structure, oxidation state, surface segregation, etc) are strongly affected by the gaseous environment in which they operate. Their characterization in realistic (gas pressure, temperature) is thus necessary to obtain pertinent information on their actual properties during reaction that influence directly their catalytic behaviour (activity, selectivity, poisoning/regeneration, etc) and derive a better understanding of the reaction mechanisms which essential to design catalysts with specific properties.

Among the techniques that can be operated in realistic conditions we have concentrated our efforts on the development of surface science approaches (often associated with UHV) in realistic conditions either in our laboratory (PM-IRRAS, STM) or in collaboration with synchrotron facility teams (SXRD with Institut Néel at ESRF, Grenoble/France; Near Ambient Pressure XPS at ALS-LBNL,Berkeley/USA and more recently within a French ANR program at SOLEIL, France). Furthermore in order to study dispersed catalysts we also use environmental TEM to follow the effects of a reaction on the properties (morphology, structure, composition) of nanocatalysts in realistic conditions

The lecture will have two parts:

- Singlecrystal surfaces: the evolution of the properties of PdAu and PtSn studied with such techniques in the reaction of CO oxidation.

- Catalysts : the growth of carbon nanotubes on Co catalysts obtained within an environmental TEM.

A reflection on the advantages and disadvantages of the use of such approaches will be proposed.

Long term trends of petroleum chemistry

Ugo Bardi[1,2]

[1]Dept of Chemistry, University of Florence, Italy
[2]Association for the study of peal oil (ASPO)

ugo.bardi@unifi.it

Catalysis and petroleum are two sides of the same coin: the petroleum industry was born in the mid 19th century when the process of manufacturing kerosene by fractional distillation was developed. From then on, the industry of petroleum refining has constantly grown in sophistication. The industry has been pushed by economic drivers as the extractive cycle has gone through the progressive depletion of high quality resources (e.g. light crude) into the necessity of exploiting low quality resources such as heavy crude, sour crude, tar sands, shale oil, etcetera. Today, the industry is hard pressed to transform these resources into marketable products by means of more and more sophisticated catalytic processes.

At the same time, we are seeing complex economic and social trends related to petroleum and fossil fuels in general. The OECD countries are seeing a stasis, and often a reduction, in petroleum consumption, whereas countries such as China and India are seeing the opposite trend. The rapid increment in coal production is reversing the historical trend that had petroleum as the main energy source in the world. The development of "fracture gas" or "shale gas" is producing a burst of new, low cost energy resources into the market which, however, cannot be guaranteed to be long lasting. The stasis in the world production of liquids is generating plans to obtain liquid fuels from natural gas (GTL), from coal liquefaction (Fischer Tropsch), and from biological sources (biofuels). In parallel, renewable energy in the form of solar and wind plants is seeing a very fast growth which may turn these resources from a niche market to a major element of the world's energy mix.

All these trends make up a complex picture that the present lecture will try to review with an emphasis of the possible roles that catalysis will have in a future world which will be less dependent on fossil fuels than it is nowadays.

Современные технологии производства моторных топлив: разработки, технологии, внедрения

Белый А.С.[1,2]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул.Нефтезаводская, 54
[2]Омский государственный технический университет, 644050 Омск, пр. Мира, 11

belyi@ihcp.oscsbras.ru

Рассмотрены проблемы, связанные с существующими в настоящее время тенденциями необходимости увеличения эффективности современных процессов переработки бензиновых фракций (риформинг, изомеризация) при одновременном ужесточении требований к их экологической безопасности.

Развиваемые в ИППУ СО РАН исследования строения активных центров катализаторов процессов риформинга, биформинга, изомеризации C_5-C_6 алканов, гидроизомеризации аренов, гидрокрекинга C_7-алканов легли в основу системного подхода к их приготовлению, который позволил за довольно непродолжительное время решить комплекс вопросов повышения эффективности их действия в отношении активности, селективности и устойчивости к дезактивации в рабочих циклах и регенерациях [1].

Анализируется опыт решения проблем в процессе освоения промышленного производства новых катализаторов.

Обосновывается перспективность применения интегрированных процессов переработки бензиновых фракций с комбинацией ранее известных процессов (риформинг, изомеризация) с новыми процессами (биформинг, экоформинг) с включением в технологические схемы стадий изомеризации бензола в метилциклопентаны и селектокрекинга н-алканов. Применение таких схем обеспечивает производство моторных топлив 4 и 5 классов без необходимости использования оксигенатов и других дорогостоящих добавок к топливам.

Приводятся данные по промышленному опыту эксплуатации новых катализаторов.

Цитируемая литература

[1] Белый А.С., Научные основы приготовления и технологии производства катализаторов риформинга бензиновых фракций. Развитие технологии процесса, *Катализ в промышленности*, № 1, стр. 7-13, **2010**.

Теоретические и практические аспекты эффективного окисления CO

Боронин А.И.[1,2]

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

boronin@catalysis.ru

Исследование каталитической реакции окисления оксида углерода имеет давнюю историю и до сих пор является одной из самых изучаемых реакций окисления. Обоснованием для широкого использования окисления CO в теоретических исследованиях является то, что реагенты этой реакции являются малыми и не захватывают значительные пространства на поверхности для их активации, позволяя таким образом тестировать активные центры с максимальным пространственным разрешением [1]. Кроме того, природа связи оксида углерода и кислорода с поверхностью катализаторов является весьма разнообразной, прочность связи может варьироваться в широких пределах, обеспечивая, тем самым, значительный диапазон изменения скорости реакции. Также немаловажным обстоятельством привлекательности применения реакции окисления CO для исследований катализа является то, что в экспериментально-методическом плане она является весьма удобной и информативной.

Реакция каталитического окисления CO имеет исключительно важное практическое значение в связи с необходимостью очистки от вредных газов, как помещений, так и окружающей среды. В последнее время очень остро стоит проблема создания эффективных катализаторов нового поколения, способных стабильно функционировать в широком температурном диапазоне и проводить окисление CO при комнатной температуре, причем в различной сопутствующей атмосфере, включая пары воды.

В этой лекции будет изложена концепция действия различных механизмов окислительного катализа и их особенности в отношении оксида углерода, которая определяется природой связи молекулы CO и кислорода. Особый акцент делается на рассмотрение механизма действия окисления CO при низких температурах, что требует преодоления эффекта ингибирования, связанного с образованием плотного адсорбционного слоя молекул оксида углерода, обладающих высоким значением энтальпии адсорбции.

В работе рассматриваются теоретические пути преодоления эффекта ингибирования, которые иллюстрируются рядом примеров на основе различных подходов и систем.

На примере металлических, сплавных и нанесенных на инертные носители катализаторов рассматриваются возможности координационного и размерного эффекта в проявлении низкотемпературной активности. Показывается, что преодоление эффекта ингибирования в металлических системах в рамках механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда (ЛХ) не представляется возможным, и реализация механизма ЛХ при низких температурах катализа возможна только в совокупности с действием других механизмов: стадийного (Марса-ван Кревелена) и ассоциативного. Инициация этих механизмов эффективно происходит в гетерофазных металл-оксидных системах с сильным взаимодействием. Демонстрируется, что для низкотемпературного окисления CO перспективно использование сильно взаимодействующих компонентов катализатора (активный компонент-носитель), приводящее к появлению ионных состояний активного компонента. Подробно рассмотрены различные металл-оксидные катализаторы НТО CO как системы, в которых наиболее ярко проявляется химическое взаимодействие металл-носитель, управление которым возможно с помощью целенаправленного синтеза.

В работе также обсуждаются различные перспективные каталитические системы, особенности их строения и возможные механизмы окисления CO.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №124.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ertl G., Reactions at Surfaces: From Atoms to Complexity (Nobel Lecture), *Angew. Chem., Int. Ed.*, vol. 47, pp. 3524–3535, **2008**.

Экспериментальные методы определения каталитических свойств: практические аспекты

Бухтиярова Г.А.

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

gab@catalysis.ru

Гетерогенные катализаторы находят широкое применение в различных отраслях промышленности: свыше 80 % всех химических процессов являются каталитическими, из них около 90% используют гетерогенные катализаторы. Мировой рынок катализаторов оценивается в 13 млрд $, с их использованием в развитых странах создается около 20% валового внутреннего продукта.

Современные катализаторы представляют собой сложные системы, в которых улучшение эксплуатационных характеристик достигается за счет формирования сложных структур с заданными свойствами. Например, сбалансированное сочетание цеолитного компонента, связующего и наполнителя в катализаторах крекинга вакуумного газойля обеспечивает увеличение отбора и улучшение качества бензина. Целенаправленное формирование сульфидных наночастиц с заданной морфологией на поверхности катализаторов гидроочистки обеспечивает получение сверхчистого дизельного топлива. Разработка новых катализаторов и каталитических процессов является ключевым фактором в решении настоящих и грядущих проблем, связанных с эффективной утилизацией природных ресурсов, уменьшением энергозатрат и отходов, охраной окружающей среды, с улучшением качества продукции и т. д.

Основными свойствами катализатора, определяющими экономику каталитического процесса, являются активность, селективность, стабильность, иногда потребители рассматривают способность катализаторов к регенерации. На разных этапах жизненного цикла катализатора (от его разработки до использования в промышленном масштабе) возникают различные задачи: сравнение активности различных центров, гранул катализатора, изучение механизма реакции, оптимизация условий эксплуатации в промышленном масштабе, моделирование химических процессов и реакторов, исследование стабильности и причин дезактивации, контроль качества промышленных образцов и т.д. Тестирование катализаторов является необходимым элементом при решении перечисленных задач и включает несколько этапов:

- дизайн установки для каталитических экспериментов,
- проверка работоспособности установки;
- планирование эксперимента и проведение тестирования,
- сбор и обработка экспериментальных данных

Получение достоверных и воспроизводимых результатов при тестировании катализаторов определяет успех не только научно-исследовательской работы, но и проектов прикладного характера, направленных на усовершенствование существующих и разработку новых катализаторов и каталитических процессов. В 1995 г. по инициативе IUPAC (Physical Chemistry division) был опубликован “Manual of methods and procedures for catalyst characterization”, в котором сформулированы общие подходы к проведению каталитических испытаний [1]. Приведенная в работе последовательность шагов, позволяющая организовать тестирование катализаторов на высоком методологическом уровне, состоит в следующем:

1. Определить цель исследований (скрининг, оптимизация катализатора, исследование стабильности, получение кинетическая модели и т.д.).
2. Выбрать наиболее важный параметр и способ его определения.
3. Выбрать подходящий реактор исходя из п.1, с учетом агрегатного состояния продуктов реакции и свойств катализатора.
4. Убедиться, что правильно выбрана аппаратура для контроля параметров процесса (давление, температура, расходы реагентов).
5. Убедиться, что реакция протекает в изотермических условиях.
6. Минимизировать или исключить полностью влияние транспортных процессов.
7. Получить численные значения для определяемых величин.
8. Проверить стабильность катализатора (насколько катализатор чувствителен к условиям проведения эксперимента и к примесям, характерным для реального сырья).
9. Проверить отсутствие термодинамических ограничений, активность реактора и инертного материала, оценить погрешность измерений, убедиться в воспроизводимости результатов
10. Результаты представлять с описанием условий проведения эксперимента, анализа продуктов и реагентов, процедуры обсчета результатов

Для применения на практике приведенных выше правил необходимы знания о типах каталитических реакторов, о способах выражения активности, об особенностях протекания каталитических реакций, о системах поддержания и контроля технологических параметров – температуры, давления, расхода реагентов и т.д.

При выборе метода определения активности катализатора, прежде всего, необходимо сформулировать, какого рода информацию требуется получить. На практике применяются различные способы выражения активности катализаторов: скорость реакции; константа скорости; конверсия; время или температура, необходимые для достижения заданной конверсии; энергия активации и т.д. Химическая реакция протекает на поверхности катализатора, но при тестировании катализаторов необходимо учитывать влияние сопутствующих физических процессов, таких, как диффузия реагентов к поверхности катализатора (внешняя диффузия) и в порах катализатора к активному центру (внутренняя диффузия), адсорбция реагентов и десорбция продуктов, диффузия продуктов, на скорость протекания реакции и на селективность превращения реагентов.

В докладе будут приведены различные классификации существующих лабораторных реакторов, рассмотрены экспериментальные критерии для определения режимов протекания каталитической реакции в наиболее часто применяемых типах реакторов, проведен анализ различных способов выражения каталитической активности, проанализированы наиболее распространенные ошибки, возникающие при использовании некоторых количественных характеристик активности. Следует отметить, что ошибки, связанные непосредственно с проведением эксперимента (дозированием реагентов, анализ продуктов) сведены к минимуму при существующем уровне развития техники.

На примере отдельной реакции будут рассмотрены критерии выбора лабораторного реактора для тестирования гетерогенных катализаторов в реакциях с участием газовых и жидких реагентов.

Будут кратко рассмотрены различные подходы к сравнительному исследованию стабильности катализаторов и современные тенденции в развитии методов тестирования катализаторов.

Исследование активности катализаторов является неотъемлемой частью любого проекта по усовершенствованию существующих и разработке новых катализаторов и каталитических процессов; правильная формулировка целей исследования, выбор реактора и условий проведения реакции обеспечит получение достоверных результатов, позволит сократить время и расходы на выполнение проекта.

Цитируемая литература

[1] J. HABER, J. H. BLOCK and B. DELMON, Manual of methods and procedures for catalyst characterization, *Pure & Appl. Chem., Vol. 67, Nos 8/9, pp. 1257-1306, 1995.*

Модельные исследования поверхностных химических реакций с использованием СТМ

Ельцов К.Н.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, ул.Вавилова, д. 38

eltsov@kapella.gpi.ru

С введением сканирующих зондовых микроскопов (СВВ СЗМ) в практику сверхвысоковакуумного эксперимента в 90-х годах появилась возможность на атомном уровне наблюдать отдельные атомы и молекулы на поверхности твердого тела и измерять их локальные характеристики, такие как электронное, колебательное, зарядовое, спиновое состояние, а также осуществлять локальные химические превращения в отдельных молекулах [1-3]. Используя СВВ СЗМ в комбинации с ростовыми технологиями и другими методами анализа поверхности, удается контролируемым образом реализовывать гетерогенные каталитические реакции на атомном уровне, включая формирование оксида из нескольких атомных слоев, нанесение активных металлических частиц на поверхность и собственно проведение химической реакции [4]. Таким образом, в настоящее время существует реальная возможность постадийного исследования химических поверхностных процессов гетерогенного катализа на атомном уровне.

Несмотря на то, что современные технологические и аналитические возможности позволяют проводить каталитические исследования на отдельных частицах активного элемента на поверхности носителя, исследования на атомно-гладких гранях монокристаллов металлов не потеряли своей актуальности, особенно в тех случаях, когда известно промотирующее действие активных элементов, таких как щелочные металлы и/или галогены. Так, в случае реакции эпоксидирования этилена на серебре малые добавки хлорсодержащих молекул поднимают селективность реакции с 40 до 85%, причем механизмы процесса до сих пор остаются неизвестными. Учитывая тот факт, что коэффициент прилипания хлора отличается от коэффициента прилипания кислорода на серебре на 5-6 порядков, можно предположить, что хлор может функционализировать поверхность серебра таким образом, что селективность эпоксидирования этилена существенно возрастает.

В данном докладе будут показаны и обсуждены процессы формирования различных атомных структур на поверхности Ag(111) и Au(111) при воздействии молекулярного хлора в широком диапазоне степеней покрытия (θ), от 0.01 до 1.0 монослоя при температурах подложки 5÷300 К. Нами было установлено [5], что в зависимости от степени покрытия конфигурация атомов адсорбата на поверхности существенным образом меняется. Наблюдается ряд структурных фазовых переходов, причем атомы подложки подвергаются существенному воздействию со стороны адсорбированного хлора уже при самых малых покрытиях. Установлена существенная трансформация (упругая деформация) атомов золота при адсорбции хлора (межатомные расстояния в подложке в локальной области увеличиваются на 19 %) что приводит к формированию линейных атомных цепочек с межатомными расстояниями между атомами хлора 3.8 Å, что существенно меньше чем в двумерных структурах $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})30°$-Cl (5.0 Å), наблюдаемых при более высокой степени покрытия, $\theta>0.2$. Получены и изучены процессы формирования молекулярных структур типа Au(111)-$AuCl_2$, не существующих в свободном пространстве.

На поверхности Ag(111) хлор формирует ряд сложных поверхностных наноструктур размерами 5-30 Å, переходы между которыми имеют особенности фазовых переходов как первого, так и второго рода. По мере роста степени покрытия хлором наблюдаются линейные атомные цепочки, двумерные структуры $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})30°$-Cl, краудионы (двумерные дефекты внедрения), доменные стенки, реконструированные двумерные кластеры со структурой 3×3, атомные кластеры Ag_3Cl_7.

На основании полученных данных в дальнейшем планируется проведение низкотемпературной модельной реакции окисления стирола на поверхности Ag(111) и Au(111), как чистой, так и функционализированной хлором.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Komeda T., Chemical identification and manipulation of molecules by vibrational excitation via inelastic tunneling process with scanning tunneling microscopy, Progress in Surface science, vol. 78, pp. 41-85, **2005**.

[2] Wiesendanger R., Spin mapping at the nanoscale and atomic scaleIvanov, Rev. Mod. Phys., vol. 81, pp. 1495-1550, **2009**.

[3] Tanaka K., Surface Nano-Structuring by Adsorption and Chemical Reactions, *Materials*, vol.*3*, pp.4518-4549, **2010.**

[4] Freund H.-J., Model Studies in Heterogeneous Catalysis, *Chem. Eur. J.*, vol.16, pp.9384 – 9397, **2010**.

[5] *Труды ИОФАН, том 66: Структурные фазовые переходы в хемосорбированных слоях.* Под ред. К.Н. Ельцова. М.: Наука, **2010,** 208 С.

Структурные модели активных центров цеолитных катализаторов

Жидомиров Г.М.[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

Zhidomirov@mail.ru

Каталитические свойства цеолитов обычно связаны с Бренстедовской кислотностью их Н-форм либо с Льюисовской кислотностью и редокс-активностью катионов металлов, стабилизированных в тех или иных структурных позициях цеолитной решетки. Рассмотрены молекулярные модели Бренстедовских кислотных центров цеолитов. На примере цеолитов Zn/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 обсуждаются вопросы иммобилизации высоковалентных катионов в высококремнистых цеолитах. Для цеолитов с достаточно высоким модулем Si/Al >15 могут формироваться различные ион-обменные позиции, отличающиеся локальной геометрией и взаимным расположением решеточных ионов Al, определяющих катионную позицию. Проведены МФП кластерные расчеты различных форм стабилизации Zn^{+2} в цеолите ZSM-5 и сопоставлена их активность в реакции дегидрирования этана. Показано, что две ключевые стадии процесса по-разному зависят от энергии стабилизации иона Zn^{+2} в цеолите. Найдено, что одним из наиболее важных факторов, влияющих на энергию стабилизации и Льюисовскую кислотность захваченного катиона цинка, является расстояние между двумя ионами Al, формирующими катионную позицию. Кроме того, из-за пониженной катионной емкости в высококремнистых цеолитах, как правило, могут стабилизироваться различные кластерные оксидные структуры, содержащие в своем составе внерешеточные ионы кислорода. В результате может реализоваться широкий набор катион-содержащих структур: одиночные катионы в ион-обменных позициях, биядерные структуры, включающие внерешеточный кислород, полиядерные заряженные и нейтральные оксидные нано-кластеры и т.д. Важной теоретической задачей является сопоставление стабильности этих форм, установление путей их взаимных трансформаций при термо-химических обработках и сравнение их адсорбционной и каталитической активности. На примере ZnHZSM-5 и GaHZSM-5 цеолитов прослежено формирование оксидных кластеров цинка и галлия в катионных цеолитных позициях и рассмотрена их каталитическая активность в реакции дегидрирования этана. Показано, что в обоих случаях структура активного каталитического центра формируется в процессе прохождения начальной стадии процесса. Найдено, что биядерные металл-оксидные кластеры могут эффективно захватывать кислород, что делает их потенциально интересными для окислительного катализа. Показано, что $Me_2O_X^{+2}$ структуры термодинамически стабильны в щелочно-земельных морденитах и фожазитах вплоть до $X = 4$ для катионов Ca. Формирование таких оксигенированных комплексов может объяснить наблюдавшееся экспериментально выделение синглетного кислорода при нагревании рассматриваемых цеолитов. Окислительная активность таких комплексов была прослежена на примере реакции окисления молекул CO. Показано, что биядерные металл-оксидные кластеры могут также эффективно захватывать CO_2 с возможностью его последующей функциолизации.

Процессы получения экологически чистых моторных топлив с применением катализаторов на основе модифицированных оксидов алюминия и циркония

Лавренов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск, Нефтезаводская, 54

lavr@ihcp.ru

Возможности простого синтеза, широкого варьирования кислотных и структурных свойств, доступность позволяют применять системы на основе модифицированных оксидов алюминия и циркония в качестве кислотных и полифункциональных катализаторов как для традиционных, так и для самых современных процессов получения экологически чистых моторных топлив [1].

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 C_5-C_6. В последние годы к алкилированию и изомеризации добавился также процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций. Общей чертой этих технологий является получение не вызывающих экологических проблем углеводородов насыщенной природы – изоалканов и циклоалканов, октановые характеристики которых позволяют снижать долю аренов в бензинах.

Максимально эффективные в отношении достигаемого уровня октанового числа процессы изомеризации легких алканов реализуются с использованием сильнокислотных систем на основе хлорированного оксида алюминия и сульфатированного оксида циркония, модифицированных платиной. Наиболее надежными в промышленной эксплуатации сегодня считаются платинусодержащие катализаторы изомеризации на основе сульфатированного оксида циркония, высокая активность и селективность действия которых наблюдаются при температурах 120-170^{o}C. 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. Нами была показана возможность эффективного применения для изомеризации цирконосульфатного катализатора, содержащего в качестве металлического компонента вместо платины значительно более дешевый палладий [2].

Кроме известных мер по ограничению содержания бензола в автобензинах, связанных с использованием физических принципов разделения и выделения веществ (повышение начала кипения сырья риформинга, фракционирование риформинг-бензина, экстракция), в ближайшее время могут получить активное применение и каталитические технологии, в частности гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций. Процесс гидроизомеризации основан на проведении полного гидрирования бензола в составе бензиновой фракции с последующей изомеризацией образующегося циклогексана в метилциклопентан, что позволяет полностью исключить снижение октанового числа. В большинстве случаев для гидроизомеризации пытаются применять ровно такие же системы, что и для изомеризации легких алканов C_5-C_6. Например, катализатор изомеризации на основе системы Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3 в условиях процесса гидроизомеризации смесей бензола с алканами C_6-C_7 не позволяет достигать полного гидрирования бензола, приводит к интенсивному протеканию побочных реакций раскрытия цикла и гидрокрекинга, что очевидно связано с несбалансированностью его кислотной и гидрирующей функций. В результате варьирования химического состава системы Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3 удается оптимизировать соотношение кислотных и гидрирующих свойств катализатора для его эффективного использования в процессе гидроизомеризации [3-5].

Современное промышленное алкилирование принципиально не отличается от процессов, разработанных в начале 1940-х годов и основанных на использовании жидких кислот – серной и фтористоводородной. Прогресс технологий алкилирования давно связывается с переходом от использования жидких кислот к применению твердых катализаторов, которые могут позволить получить экономические и экологические преимущества. Несмотря на значительные усилия, приложенные исследователями, обеспечение стабильности работы твердых катализаторов алкилирования до сих пор остается плохо решенной задачей. Наиболее распространенное решение проблемы быстрой дезактивации твердых 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 [6].

Одним из первых процессов получения высокооктановых компонентов бензинов является олигомеризация легких алкенов C_3-C_4, которая была освоена в промышленном масштабе в 1940-х годах. Новые версии катализаторов олигомеризации базируются на использовании сульфоновых смол, цеолитов и анион-модифицированных оксидов металлов. В наших работах [7, 8] в качестве активного катализатора олигомеризации бутенов было предложено использовать боратсодержащий оксид алюминия.

Катализатор олигомеризации этилена, обеспечивающий высокий выход компонентов бензиновых и дизельных топлив, может быть получен путем закрепления на боратсодержащем оксиде алюминия соединений никеля [8, 9]. При температуре 200^{o}C, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи этилена 1.1 ч$^{-1}$ достигается практические полное превращение этилена при выходе жидких продуктов олигомеризации до 90.0 мас%, суммарное содержание алкенов C_{8+} в которых составляет 89.0 мас%.

Нами установлена возможность полной гидродеоксигенации подсолнечного масла на нанесенных металлических катализаторах (Pt, Pd, Ni, Co), полученных с использованием в качестве носителя боратсодержащего оксида алюминия [10]. На катализаторе Pt/B_2O_3-Al_2O_3 процесс гидродеоксигенации протекает с общим выходом жидких углеводородных продуктов 71,1-77,6 мас.%. При температуре 350^{o}C на катализаторе Pt/B_2O_3-Al_2O_3, как и на сульфидных катализаторах, в качестве основных продуктов гидродеоксигенации образуются н-алканы C_{17} и C_{18}. Осуществление процесса при 400^{o}C, 4,0 МПа и массовой скорости подачи сырья 1,0 ч$^{-1}$ обеспечивает получение компонента дизельного топлива (пределы кипения 200-350^{o}C) с выходом 69,4 масс. %, состоящего только из алканов C_{12}-C_{18} при массовой доле изокомпонентов до 83%, что позволяет говорить о перспективности использования катализатора для одностадийного получения низкозастывающих компонентов дизельных топлив. При этом продолжительность стабильной работы катализатора составляет не менее 100 часов.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[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] 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**.

[3] Казаков М.О., Лавренов А.В., Михайлова М.С., Аллерт Н.А., Гуляева Т.И., Муромцев И.В., Дроздов В.А., Дуплякин В.К., Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3 I. Влияние химического состава на фазовое состояние и текстурные характеристики носителей SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3, *Кинетика и катализ*, т. 51, № 3, стр. 457-462, **2010**.

[4] Казаков М.О., Лавренов А.В., Данилова И.Г., Бельская О.Б., Дуплякин В.К., Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3 II. Влияние химического состава на кислотные свойства и протекание модельных реакций изомеризации, *Кинетика и катализ*, т. 52, № 4, стр. 583-588, **2011**.

[5] Казаков М.О., Лавренов А.В., Бельская О.Б., Данилова И.Г., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Дуплякин В.К., Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3 III. Гидрирующие свойства катализатора, *Кинетика и катализ*, т. 53, № 1, стр. 104-109, **2012**.

[6] 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**.

[7] Лавренов А.В., Дуплякин В.К., Олигомеризация бутенов на боратсодержащем оксиде алюминия, *Кинетика и катализ*, т. 50, № 2, стр. 249-255, **2009**.

[8] 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**.

[9] Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Моисеенко М.А., Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А., Дуплякин В.К., Оптимизация химического состава и изучение свойств системы NiO/B_2O_3-Al_2O_3 как катализатора олигомеризации этилена, *Кинетика и катализ*, т. 51, № 3, стр. 423-428, **2010**.

[10] Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Чумаченко Ю.А., Лихолобов В.А., Каталитические процессы получения углеводородных биотоплив с использованием масложирового сырья. Современные подходы, *Катализ в промышленности*, № 3, стр. 41-51, **2011**.

Определение структуры наноматериалов рентгенографическим методом радиального распределения электронной плотности

Мороз Э.М.

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

emoroz@catalysis.ru

Практический интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительного изменения известных свойств массивных материалов при переходе их в нанокристаллическое состояние. Часто особенные функциональные свойства наноматериалов обусловлены структурой их аморфных составляющих или изменением ближнего порядка атомов кристаллических компонентов.

Одним из важных моментов аттестации материалов является установление фазового состава и структурных особенностей фаз, входящих в них. Наиболее распространенными для получения такой информации являются рентгенографические методы, основанные на анализе положений, профилей и интенсивностей брэгговских дифракционных пиков. Различные варианты полнопрофильного анализа (ППА), использующие анализ совокупности дифракционных пиков, а также изучение субструктурных характеристик гармоническим анализом профиля отдельных максимумов, дают информацию об усредненной и реальной структуре. Однако применение этих методов к исследованию структуры наноматериалов зачастую затруднено из-за специфики дифракционных картин от таких материалов: пики сильно уширены вплоть до слияния их с фоном.

В последнее время интересы специалистов по структурному анализу стали сосредотачиваться вокруг методов, использующих не только данные по анализу брэгговских пиков, но и всей дифракционной картины. Ряд исследовательских групп в мире занимается разработкой новых подходов и программных продуктов для структурного анализа нанокристаллов, исходя из общих положений о рассеянии рентгеновских лучей на материалах, в том числе катализаторах [1-3]. В частности, в рамках кинематической теории рассеяния рентгеновских лучей на новом уровне возрожден метод расчета рентгеновских дифракционных картин, техника которого основана на формуле Дебая (Debye Function Analysis – DFA) [4]. Метод DFA позволяет получить информацию об атомной структуре, форме и размере наночастиц, проверить гипотезы о наличии деформаций, дефектов упаковки и других особенностях строения высокодисперсных и наноструктурированных систем.

Эффективным для исследования структуры наноматериалов оказался метод, который обычно применяется для изучения локальной структуры рентгеноаморфных материалов: жидкостей, стекол, сплавов. Под локальной структурой понимают описание атомной структуры в малой области пространства (0,2-1 нм), при этом получают сведения о межатомных расстояниях (МА) и координационных числах (КЧ). Информацию о локальной структуре можно получить при использовании рентгенографического метода радиального распределения атомов (РРА) или радиального распределения электронной плотности (РРЭП). Название метода зависит от нормировки кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей: при нормировке на количество атомов получают распределения пар атомов, на число электронов – распределение, учитывающее количество электронов в атомах. В зарубежной литературе метод имеет общее название метода распределения парных функций (atomic pair distribution function - PDF-method). Метод РРЭП дает одномерное описание ближнего порядка в структуре. Метод основан на интегральном анализе всей кривой рассеяния рентгеновских лучей в широком интервале углов Вульфа-Брэгга.

Другой структурный метод - EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) [5], в основе которого лежит анализ не дифракционных данных, а тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения, также дает одномерное описание ближнего порядка – значения МА и КЧ в структуре. Важным преимуществом этого метода по сравнению с РРЭП является селективность, т.е. в нем рассматриваются расстояния различных атомов относительно выбранного, тогда как в методе РРЭП суммируются все расстояния заданной величины, независимо от принадлежности. Неселективность метода РРЭП по сравнению с методом EXAFS может быть восполнена проведением рентгенографических экспериментов с использованием аномального рассеяния рентгеновских лучей, например, на станции синхротронного излучения. Важно, что в методе РРЭП, в отличие от EXAFS, получают информацию для нескольких координационных сфер в структуре. Это делает его успешным не только для определения локальной структуры, но и для установления фазового состава наноматериалов, состоящих из фаз с частицами менее 2-3 нм, которые не выявляются при обычном фазовом анализе. Определение фазового состава основано на том, что независимо от величины ОКР в кривых РРЭП находится информация о межатомных расстояниях и координационных числах всех образований (в том числе кластеров, нанофаз), входящих в объект исследования. Каждая фаза характеризуется своим набором МА и КЧ. Фазовый анализ проводится не по межплоскостным расстояниям, рассчитанным из дифракционных пиков, как это делается обычно в рентгенографии (метод РФА), а по совокупности МА и КЧ, характерных для каждой структуры.

Разработанный в Институте катализа сравнительный метод [6,7], основанный на сопоставлении модельных кривых РРЭП, рассчитанных для хорошо окристаллизованных структур, с экспериментальными кривыми, полученными для нанобъектов такого же состава, дает возможность установить различия в их локальной структуре. Путем построения парциальных модельных кривых и их сравнения с отдельными участками экспериментальных кривых РРЭП можно зафиксировать изменения в определенных фрагментах структуры, в частности, в анионных и катионных подрешетках, отдельных слоях структуры и т.д.

В докладе будут рассмотрены основные принципы современных структурных методов для исследования наноматериалов, проиллюстрированы возможности методов на примерах исследования катализаторов и носителей различного химического состава. Будет показана роль рентгенографических методов в установлении химического взаимодействия активного компонента с носителем и способа закрепления каталитически активных частиц на поверхности носителя. Будет продемонстрировано, как зафиксированные структурные дефекты влияют на функциональные характеристики катализаторов.

Цитируемая литература

[1] S.J.L. Billinge, Z. Kristallogr. 2007, Suppl. 26, 17.
[2] P. Scardi, M. Leoni, Y. Dong, Newsletter 2000, 24, 23.
[3] D. Bazin, L. Guczi., J. Lynch, Applied Catalysis A: General 2002, 226, 87.
[4] Z. Kaszkur, B. Mierzwa, J. Pielaszek, Appl. Cryst. 2005, 38, 266.
[5] И.Б. Боровский, Р.В. Ведринский, В.Л. Крайзман, Усп. физ. Наук. 1986, 149, 275.
[6] Э.М. Мороз, Усп. Химии 2011, 80, 315.
[7] Э.М. Мороз, Д.А. Зюзин, К.И. Шефер, Журн. Структур. Химии 2007, 48, 269.

Опыт промышленного внедрения НИР на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза

Целютина М.И.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 665830 Ангарск

TselyutinaMI@anhk.rosneft.ru

В 2012 году ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» (ОАО «АЗК и ОС») отмечает 60 лет со дня выпуска первого катализатора. За эти годы освоено более 80 марок катализаторов. В настоящее время завод работает с крупными институтами и научно-производственными фирмами такими как, Институт катализа СО РАН г. Новосибирск, Институт проблем переработки углеводородов г. Омск, ОАО «ВНИИНП», г. Москва, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ОАО «СвНИИНП», НПФ «ОЛКАТ». Постановка на производство катализаторов не может идти без помощи заводов, на установки которых планируется внедрять катализаторы, поэтому завод тесно сотрудничает с такими предприятиями как ОАО «Ангарская нефтехимическая компания», ОАО «КуйбышевАзот», ОАО « Газпром нефтехим Салават», ОАО «Газпронефть-ОНПЗ, ЗАО «Пурнефтепереработка», ОАО «Синтез Каучук» и другими.

На ОАО «АЗК и ОС» выпускают катализаторы для азотной, химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Технологические схемы производства катализаторов организованы таким образом, что на них могут производиться катализаторы способом смешения, осаждения, нанесения на различные носители. На заводе имеется оборудование, которое позволяет выпускать носители и катализаторы различной формы: в виде колец, таблеток, гранул различного диаметра, прокаливать при температуре до 1500ºС в атмосфере азота, воздуха. По заданию разработчиков катализаторы могут выпускаться в восстановленной форме.

С самого начала выпуска катализаторов ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» был опытной базой для многих научно-исследовательских институтов при постановке их на производство. Процесс адаптации лабораторного способа получения катализатора к промышленным условиям очень сложный. Он включает в себя стадии разработки лабораторной прописи, технологического регламента, в котором уже учтены все тонкости производства, отработку физико-химических методов контроля и методик испытания активности катализатора.

На заводе организовано отделение пилотных установок, где на 25 установках при температуре до 700 °С, давлении до 25 МПа высококвалифицированными аппаратчиками круглосуточно проводятся испытания различных катализаторов.

За последние 10 лет поставлено на производство более 20 новых марок катализаторов. Совместно с ОАО «ВНИИНП» разработан катализатор гидроочистки бензинов, дизельного топлива и вакуумного газойля АГКД-400, который загружен на установках гидроочистки, в том числе на Л-24/6 и Л-35-11/1000 НПЗ ОАО «АНХК», Секции 100 уст. Г-43/107 НПЗ им. Гейдара Алиева г. Баку. В 2012 г. отработана технология получения катализаторов риформинга в форме шариков. Это катализаторы РБ - 44УШ, РБ-33УШ, разработанные НПФ «ОЛКАТ» загруженные на установку Л-35-11/1000 ОАО АНХК и ШПР-81, разработанные ИППУ СО РАН и загруженные на установку Л-35-11/600 г. Омск. Катализатор алкилирования анилина метанолом с получением монометиланилина ИКА-33-3, разработанный Институтом катализа СО РАН имеет повышенную прочность, низкий насыпной вес, высокую активность и селективность по сравнению с ранее используемыми катализаторами, загружен в реакторы на Тамбовском химическом заводе в 2011 г.

Катализатор дегидрирования циклогесанола в циклогексанон КДЦ-10 загружен на установки дегидрирования циклогесанола в цех 35 и цех 22 ОАО «КуйбышевАзот» вместо импортного катализатора. Это запатентованная совместная разработка специалистов ОАО АЗКиОС и ОАО «КуйбышевАзот».

В 2003 году для постановки катализаторов на производство на ОАО «АЗКиОС» организован Центр исследований и контроля катализаторов. Специалисты центра тесно сотрудничают с потребителями катализаторов:

- разрабатывают и выдают базовые инструкции по загрузке, пуску и эксплуатации катализаторов;
- принимают участие в загрузке, пуске и выводе катализаторов на режим;
- проводят ежесуточный мониторинг за параметрами эксплуатации катализаторов в течение всего рабочего цикла;
- оказывают техническую помощь в проведении регенерации катализаторов.

Что и как считают проектировщики каталитических процессов

Шмелев А.С.

Научный центр изучения рисков «Ризикон», г. Северодонецк, Украина

asshmel@mail.ru

Долог путь катализатора от науки до промышленности и проходит он через ряд коллективов специалистов. Эффективность же принципа разделения труда достигается лишь при условии строгой регламентации взаимодействия участников проекта. В бытность СССР отношения между исследователями катализаторов и проектировщиками каталитических процессов регулировались «Временными строительными нормами Минхимпрома» ВСН-36-85, которые в 2002 году в Российской Федерации заменены на «Положение об исходных данных на проектирование» Минпромнауки РФ распоряжением Департамента промышленной и инновационной политики в химической промышленности № 14-3/533 от 27.03.02.

Суть дела в том, что проектировщики юридически ответственны за последствия принимаемых ими решений (не зря в старые времена проектировщик становился под построенный по его проекту мост при проходе первого состава). Научные работники за свои рекомендации юридически безответственны, что создает определенные удобства в случае нерегламентных ситуаций.

Особое внимание участников конференции следует обратить на разделы «7. Физико-химические и теплофизические свойства исходных, промежуточных, побочных, готовых продуктов и отходов производства», «8. Химизм, физико-химические основы технологических процессов» и «12. Математическое описание аппаратов и процессов».

Необходимые данные о свойствах ЧИСТЫХ веществ и коэффициентах их температурных зависимостей сейчас доступны из многочисленных справочников. Для совсем уж экзотических компонентов разработаны корреляции теплофизических и термодинамических свойств с молекулярным весом вещества, его нормальной температурой кипения и плотностью жидкости при 25ºС. Свойства технологичесих смесей рассчитываются на основании свойств чистых компонентов и состава среды по подходящим правилам смешения, наиболее популярными из которых являются аддитивность или квадратичное правило смешения с параметрами бинарного взаимодействия.

Теперь о химизме и физико-химических основах процесса. Основной характеристикой технологической среды, в которой происходит химическое превращение является атомно-молекулярная матрица (АММ). АММ – это прямоугольная матрица, число строк которой равно числу химических элементов Е, из каких построены все участники превращения, а число столбцов равно числу компонентов среды К. При химическом превращении полностью или частично исчезают одни вещества, взамен их появляются другие, но количество химических элементов остается постоянным. Это отражается уравнением (1):

$$АММ \cdot N0 = АММ \cdot NK \qquad (1)$$

Здесь N_0 и N_K - входной и выходной векторы мольных количеств веществ.

Матричное уравнение (1) представляет собой систему Е линейных уравнений с К неизвестными, т.е. имеет К-Е степеней свободы и допускает бесконечное множество решений. Минимизируя свободную энергию системы с ограничениями (1), из этого множества выбирается единственное, отвечающее равновесному состоянию.

Замыкание задачи о химическом реакторе традиционно производится введением понятия о химической реакции через стехиометрическую матрицу SMM такую, что верно (2):

$$АММ \cdot SMM = 0 \qquad (2)$$

Заметим, что (2) верно и при I /B · B/(-I) = 0, где I - единичная матрица размерностью E·E, B - произвольная матрица размерностью E*(K-E), -I - отрицательная единичная матрица размерностью (K-E) · (K-E). Отсюда следует алгоритм построения стехиометрической матрицы:

а) обратить левый полноразмерный минор атомно-молекулярной матрицы. Иногда для этого приходится переставлять местами столбцы, что соответствует изменению порядка следования веществ;

б) умножить полученный обратный минор на АММ, получив в итоге блочную матрицу I/B;

в) дополнить блок В строками отрицательной единичной матрицы; это и будет искомая стехиометрическая матрица, умножая на которую вектор названий компонентов получим уравнения реакций в привычной для ортодоксального химика форме записи.

Теперь для каждой из полученных реакций можно рассчитать тепловой эффект и константу равновесия, а на основании имеющихся экспериментальных данных установить ее кинетическое уравнение с численными значениями констант и энергий активации, что необходимо для расчета скорости ее протекания. Помимо модели превращения необходимо выбрать еще модель эксперимента. Сюда относятся:

а) модель доступности активной поверхности,

б) модель гидродинамического режима в аппарате,

в) модель теплообмена с окружающей средой.

Немаловажное значение имеют и модели активации и старения катализатора. В любом случае, катализатор должен испытываться в состоянии, приближенном к промышленному, иначе полученные характеристики относятся к свежеприготовленному образцу, активность которого снижается довольно резко в первые 2-3 месяца его работы.

Для всех этих целей в исследовательских и промышленных организациях используются современные компьютерные системы программ, к сожалению, импортные и дорогостоящие. Из наиболее популярных следует назвать PRO/II, HySis, ChemCad, Gibbs. Все они ориентированы на расчет материально-теплового баланса стационарного режима химико-технологической схемы. В последние годы начинает распространяться система Invensis Fluent, позволяющая проводить и динамические расчеты.

Ключевые лекции

Стохастические модели процессов адсорбции, диффузии и реакции на нанесённых металлических наночастицах с изменяющимися под воздействием реакционной среды формой и морфологией поверхности частиц

Елохин В.И.

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

elokhin@catalysis.ru

Теоретическое исследование кинетики каталитических реакций на наночастицах наталкивается на существенные трудности, что приводит к необходимости использования новых нетрадиционных математических моделей, большинство из которых являются стохастическими (основанными на методах Монте-Карло) [1, 2]. Основные причины различия кинетических закономерностей каталитических реакций на монокристаллах, массивных катализаторах и наночастицах следующие [1-3]: 1) разная каталитическая активность различных граней, составляющих поверхность малой каталитической частицы, вносит вклад в суммарную активность частицы сложным нелинейным образом, вследствие диффузии адсорбированных веществ через границы граней; 2) возможные изменения формы, размера и морфологии поверхности наночастиц вследствие воздействия реакционной среды, приводящие к изменению активности и селективности реакции; 3) химическая модификация наночастиц вследствие взаимодействия металл-носитель, особенно важная для малых (< 3 нм) частиц; 4) влияние диффузии адсорбированных веществ по поверхности носителя к активной частице и наоборот (спилловер). Особенно ярко эти эффекты проявляются при уменьшении размера частиц (в диапазоне от 1 до 100 нм). Эти особенности нанесенных наносистем и диктуют особые требования к теоретическим моделям для описания каталитических свойств наночастиц и кинетики протекающих на них реакций.

Основными темами лекции являются: 1) Специфика каталитических реакций на наночастицах металла; 2) Возможные подходы к моделированию; 3) Краткий обзор собственных результатов.

Нами предложена стохастическая модель для описания каталитических процессов на нанесенной наночастице с динамически изменяющейся формой и морфологией поверхности [4-7]. Частица металла имитируется конечным кристаллом Косселя, который содержит конечное и постоянное число атомов и расположен на инертном носителе, решетка которого согласована с решеткой каталитической частицы (рис. 1). Отметим, что в данном случае мы можем моделировать системы в реальном масштабе - линейный размер нанесенных частиц (1-100 нм, т.е. ~ 3-300 атомов) позволяет воспроизводить их на современных ВМ.

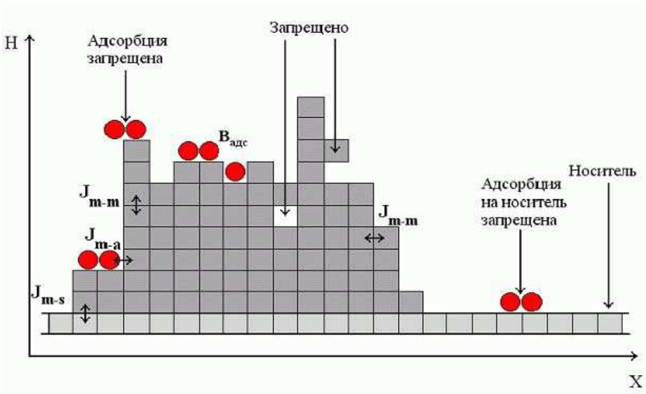


Рис. 1. Схема модели нанесенной частицы катализатора – поперечный разрез кристалла Косселя. J_{m-m}- энергия взаимодействия между соседними атомами металла, находящимися на одном уровне и между атомами металла, находящимися друг над другом, J_{m-s} - энергия взаимодействия атома металла с находящимися под ним носителем, J_{m-a} - энергия взаимодействия (притяжения) адсорбата с соседними атомами металла (показан случай диссоциативной адсорбции [3]).

Морфология поверхности частицы определяется распределением высот столбцов атомов металла и может изменяться вследствие термической диффузии атомов поверхности (атомы металла притягиваются друг к другу и к атомам поверхности носителя). Для моделирования диффузии атомов металл и адсорбированных на поверхности частицы веществ использован стандартный алгоритм Метрополиса. В зависимости от температуры и значений энергий взаимодействия (притяжения) «металл-металл» и «металл-носитель» наблюдаются различные равновесные формы нанесенной частицы. Хотя модель двумерна, она позволяет имитировать процессы адсорбции, реакции и диффузии на динамически изменяющейся поверхности частицы, учитывая при этом различные латеральные взаимодействия между атомами металла и адсорбированных веществ.

При исследовании влияния мономолекулярной (A) и диссоциативной (B_2) адсорбции на равновесную форму и морфологию поверхности активной частицы с учетом латеральных взаимодействий (притяжения) между адсорбатом и соседними атомами металла показано [4, 7]:

А) Изотермы адсорбции (при заданных энергиях взаимодействия адсорбат-металл) расположены выше (т.е. равновесное покрытие поверхности адсорбированным веществом увеличивается), чем идеальная изотерма адсорбции Ленгмюра, что объясняется наличием притяжения между адсорбатом и металлом (увеличивается энергия активации десорбции).

Б) При введении в модель энергии взаимодействия адсорбат-металл происходит значительное изменение морфологии поверхности нанесенной активной частицы металла и ее формы. В рамках нашей модели это объясняется тем, что, во-первых, адсорбирующееся вещество будет стабилизировать возникающие вследствие диффузии атомов поверхности металла точечные дефекты и вакансии на поверхности, вследствие этого возрастает степень «шероховатости»; во-вторых, вероятность десорбции для таких стабилизированных молекул адсорбата (обладающих большей энергией связи с поверхностью) будет уменьшаться. Изменение формы частицы происходит при постепенном увеличении давления адсорбирующегося вещества, т.е. при малых и средних покрытиях поверхности адсорбатом; в случае резкого повышения давления в газовой фазе равновесие смещается в сторону адсорбции, и образующееся почти сразу полное покрытие поверхности адсорбированным веществом фиксирует исходную морфологию поверхности и форму наночастицы.

В) Индуцированное адсорбцией изменение формы наночастиц обусловлено совместным действием следующих факторов: а) диффузией поверхностных атомов металлической наночастицы под воздействием температуры; б) энергетическим взаимодействием диффундирующих атомов металла и адсорбированных частиц; в) возможностью десорбции адсорбированных частиц. При необратимой многослойной адсорбции этот эффект отсутствует. После удаления адсорбированного слоя (например, в результате отключения давления в газовой фазе) частица возвращается к равновесной форме, характерной для заданной температуры.

Показано, что кинетические характеристики реакции, протекающей на нанесенной частице катализатора с учетом шероховатости ее поверхности и эффекта спилловера (возможности адсорбции одного из реагентов на носитель с последующим диффузионным переносом между носителем и частицей) качественно и количественно отличаются от случая реакции на «бесконечной» гладкой поверхности [5, 6].

Предложена стохастическая модель колебательной динамики реакции $CO + O_2$ на нанесённых Pd наночастицах (движущая сила колебательного поведения – образование и расходование приповерхностного кислорода на частице Pd). Учитывался также вклад диффузионного потока $CO_{адс}$ по поверхности носителя к частице палладия (обратный спилловер**)**. Количество диффундирующих молекул, достигающих наночастицу, определяется размером зоны «захвата» (концепция М. Будара), зависящей от средней длины диффузионного пробега молекулы по носителю при заданной температуре и от плотности наночастиц на носителе. Изучено влияние размера наночастиц (5 ÷ 30 нм) и степени шероховатости их поверхности на характеристики автоколебаний. Наличие спилловера $CO_{адс}$ определяет характер распространения химических волн на поверхности наночастицы – кислородная волна зарождается в центральной области частицы и движется к её границе, а волна $CO_{адс}$ – в обратном направлении: от периметра, всегда обогащённого $CO_{адс}$, к центру частицы [8]. Если зоны «захвата» перекрываются (высокая плотность частиц на носителе), возможна синхронизация автоколебаний между соседними осцилляторами (наночастицами Pd) только за счёт диффузии $CO_{адс}$ по поверхности носителя.

Благодарности

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-03-00766-а.

Цитируемая литература

[1] Zhdanov V.P., Kasemo B. *Surf. Sci. Rep.*, V. 39, 25-104, **2000**.

[2] Zhdanov V.P. *Surf. Sci*., V. 500. pp. 966-985, **2002**.

[3] Elokhin V.I., Myshlyavtsev A.V. In: *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2nd Ed., Vol. II. Taylor & Francis: New York, pp. 782-793, **2009.**

[4] Ковалев Е.В., Елохин В.И., Мышлявцев А.В., Бальжинимаев Б.С.. *Доклады РАН*, т. 381, с. 795-799, **2001.**

[5] Kovalyov E.V., Resnyanskii E.D., Elokhin V.I., Bal'zhinimaev B.S., Myshlyavtsev A.V. *Phys. Chem. Chem. Phys*. V. 5, pp. 784–790, **2003**.

[6] Kovalyov E.V., Elokhin V.I., Myshlyavtsev A.V *J. Comput Chem*., V. 29, pp. 79-86, **2008.**

[7] Kovalyov E.V., Elokhin V.I. *Chem. Eng. Journal*, V. 154, pp. 88-93, **2009**.

[8] Elokhin V.I., Matveev A.V., Kovalyov E.V., Gorodetskii V.V. *Chem. Eng. Journal*, V. 154, pp.94-106, **2009**.

Возможности малоуглового рентгеновского рассеяния для исследования нанесенных катализаторов и функциональных материалов

Ларичев Ю.В.[1,2], Тузиков Ф.В.[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

ylarichev@gmail.com

Метод малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) применим для исследования дисперсных объектов в любом агрегатном состоянии (порошки, гели, золи, растворы) и позволяет определять большое количество структурных и морфологических параметров (форму частиц, распределение частиц по размерам, удельную поверхность, фрактальную размерность и др.). Несмотря на такие потенциально богатые возможности, в исследованиях в области катализа и материаловедения метод МУРР представлен более чем скромно, основные же достижения данного метода в настоящее время относятся к структурной биологии [1]. Отчасти это связано со сложностью обработки данных и неоднозначностью получаемой информации. Преодоление этих трудностей, привлечение внимания специалистов в области катализа и материаловедения к данному методу и увеличение применимости МУРР для решения каталитических задач и являются основными целями данного доклада.

Как известно в случае наличия частиц с различной рассеивающей способностью (металл и носитель, например), рассеяние рентгеновских лучей будет наблюдаться для всех частиц и полученные данные будут содержать информацию о совокупности структурных характеристик для всех компонентов в системе. В настоящее время для селективного выделения сигналов от интересующей фазы применяют 3 различных подхода: вычитание из суммарной дифрактограммы катализатора дифрактограммы от носителя, использование методик аномального рассеяния и применение контрастеров. В работе обсуждаются данные подходы, их преимущества и недостатки. Основное внимание в докладе будет уделено последнему подходу и обсуждению результатов полученных на его основе. В результате проделанных исследований предлагается новый методический подход к изучению дисперсных систем состоящих из двух или более различных компонентов.

Чем же новая методика определения размеров нанесенного металла может привлечь внимание искушенного исследователя? Хорошо известно, что при нанесении металла на носитель далеко не всегда получается узкое распределение частиц по размерам, часто возможны ситуации когда образуются как мелкие, так и крупные частицы. При этом набрать достаточную статистику по снимкам электронной микроскопии для крупных частиц не всегда представляется возможным. Ренгеновская дифракция как правило выдает лишь средний размер области когерентного рассения для частиц металла. Поэтому для решения такой задачи нужен метод характеризующий образец в целом и при этом выдающий распределение частиц по размерам.

В докладе будут представлены результаты исследования методом МУРР различных нанесенных катализаторов и функциональных материалов и проведено сравнение полученных результатов с данными электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 02.740.11.0265, № 02.513.11.3203.), Президиума РАН (интегр. проект № 1 и проект № 27.17), а также при поддержке Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Свергун Д.И., Штыкова Э.В., Волков В.В., Фейгин Л.А., Рентгеновское малоугловое рассеяние, синхротронное излучение и структура био- и наносистем, *Кристаллография*, т. 56, №5, стр. 777-804, **2011**.

Математическое моделирование процесса регенерации закоксованных катализаторов: общие закономерности, влияние технологических параметров

Решетников С.И.

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

Reshet@catalysis.ru

Регенерация заключается в выжигании коксовых отложений на катализаторе кислородсодержащими газами с целью наиболее полного восстановления его активности. Дезактивации подвержены, практически, все катализаторы, поэтому их регенерация является важнейшей частью технологии многих каталитических процессов. Так, на поверхности катализаторов превращения углеводородов, например, крекинг, риформинг, гидроочистка, дегидрирование и др. со временем образуются углеродистые отложения (кокс), снижающие активность катализатора. Обычно состав кокса соответствует эмпирической формуле CH_n (n , 1). Время, за которое активность снижается ниже допустимого уровня, для различных процессов может сильно отличаться. Так, для каталитического крекинга это время составляет менее минуты, для других, например, риформинга, процесса получения озонобезопасных хладонов – месяцы.

При проведении регенерации руководствуются следующими факторами - провести процесс восстановления свойств катализатора в максимально короткие сроки, но при этом не допустить его перегрева, поскольку наличие высокой температуры может привести к уносу активного компонента или спеканию носителя, и как следствие, необратимой потере каталитической активности.

Для регенерации обычно используют кислород воздуха, разбавленный азотом или отходящими газами. Снижение концентрации кислорода в газе регенерации, с одной стороны приводит к снижению максимальной температуры в слое катализатора, с другой - увеличивает время регенерации. Поэтому для оптимизации условий регенерации используют методы математического моделирования. Процесс регенерации для различных катализаторов имеет ряд общих закономерностей связанных с тем, что фактически во всех случаях протекает одна и та же реакция взаимодействия кислорода с коксом. С другой стороны существуют и отличия обусловленные спецификой катализатора – его пористой структурой, размером зерна, теплофизическими свойствами. Именно вопросы влияния технологических параметров (температура газа регенерации на входе в реактор, концентрация кислорода, скорость потока и др.) будут рассмотрены в лекции.

Другим важным вопросом является оптимизация цикла «реакция – регенерация». Как правило, дезактивация происходит перманентно – активность катализатора снижается с течением времени. Для ее восстановления необходимо катализатор периодически регенерировать. С экономической точки зрения исключительно важным является вопрос о том, когда следует остановить синтез и приступить к регенерации. Совершенно очевидно, что в результате частых регенераций объем выпущенной продукции за цикл «синтез+регенерация» будет невысок в результате его недопроизводства за время регенерации, хотя активность катализатора будет поддерживаться на достаточно высоком уровне. С другой стороны, если регенерация будет проводиться редко, наработка продукта будет иметь тенденцию к снижению за счет потери активности катализатора. Следовательно, существует оптимальный период межрегенерационного пробега, который индивидуален для каждого катализатора. Методике оптимизации в литературе уделено недостаточное внимание. Один из подходов к процессу оптимизации будет рассмотрен в лекции на примере процесса гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125).

Синтез разветвленных полимеров методом катионной полимеризации сопряженных диенов

Розенцвет В.А.

Институт экологии Волжского бассейна РАН, 445003 Тольятти, ул. Комзина, 10

rozentsvet@mail.ru

Катионная полимеризация сопряженных диенов (1,3-диенов) является эффективным способом получения полимеров с различной ненасыщенностью и молекулярными характеристиками. Синтезированные полидиены находят широкое применение в производстве пленкообразующих соединений для лакокрасочной промышленности, пластификаторов, клеевых композициях для липких лент и этикеток.

В настоящей работе представлены общие закономерности полимеризации 1,3-пентадиена и изопрена под действием каталитических систем на основе различных кислот Льюиса. Установлено, что катионная полимеризация 1,3-диенов на катализаторах на основе слабых кислот Льюиса, таких как $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, $BF_3{\cdot}O(C_2H_5)_2$ и $TiCl_4$, протекает с высокой скоростью только при добавках протонодонорных соединений (вода, хлористый водород, органические кислоты) или доноров катионов (трет-бутилхлорид). В присутствии катализаторов на основе сильных кислот Льюиса ($AlCl_3$, $VOCl_3$) процесс полимеризации 1,3-диенов характеризуется высокой скоростью и выходом полимера без добавок инициатора.

Характерной чертой катионной полимеризации 1,3-диенов является высокая вероятность передачи растущей цепи на полимер. Это приводит к образованию в составе полимера высокомолекулярной разветвленной фракции (ВРФ), которая, в ряде случаев, трансформируется в нерастворимую фракцию (НФ). Установлено, что независимо от исходной концентрации мономера формирование ВРФ и НФ в полимере происходит при определенных (пороговых) концентрациях полимера в реакционной массе, которые зависят от природы мономера, кислоты Льюиса, растворителя и температуры полимеризации. Введение в состав каталитических систем электронодонорных соединений, таких как кетоны, простые и сложные эфиры, позволяет существенно уменьшить вероятность образование ВРФ и НФ в полидиенах.

Синтезированные полидиены характеризуются пониженной ненасыщенностью, которая уменьшается с ростом конверсии мономера, температуры полимеризации и кислотности используемой в катализаторе кислоты Льюиса. Микроструктура ненасыщенной части цепи практически не зависит от природы компонентов каталитической системы и условий полимеризации. Это в значительной мере отличает катионную полимеризацию 1,3-диенов от процессов под действием ионно-координационых или анионных каталитических систем.

Полученные в работе результаты использованы в разработке технологического регламента по производству синтетического каучука марки СКОП, процесс получения которого основан на катионной полимеризации 1,3-пентадиена под действием каталитических систем на основе тетрахлорида титана. Данный процесс был внедрен в производство на Стерлитамакском нефтехимическом заводе и Тольяттинском ПО «Синтезкаучук».

Катализ катодных и анодных реакций в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ)

Садыков В.А. [1,2], Мезенцева Н.В. [1,2], Еремеев Н.Ф. [1]

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

sadykov@catalysis.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются наиболее эффективными, перспективными и экологически безопасными генераторами энергии, в особенности для децентрализованного энергоснабжения, транспорта, а также в качестве резервных источников энергии. Они способны работать не только на водороде, но и на синтез-газе, а также на углеводородном и биотопливе в режиме внутренней конверсии. Приоритетной задачей является снижение рабочих температур ТОТЭ до 600-800^{o}C, что позволяет повысить стабильность их характеристик путем торможения нежелательных побочных твердофазных реакций и снизить стоимость за счет применения доступных конструкционных материалов. Решение этой задачи требует использования новых электролитов с повышенной ионной проводимостью, снижения толщины электролита, а также разработки новых эффективных катодных и анодных материалов, совместимых с твердыми электролитами и обладающих высокой каталитической активностью и подвижностью кислорода в области средних температур.

В данной лекции обобщены результаты исследований по созданию эффективных катодных и анодных нанокомпозитных каталитических материалов для среднетемпературных ТОТЭ на базе детального изучения природы их каталитического действия в реакциях активации молекулярного кислорода и трансформации природного газа и биотоплив в синтез-газ и водород [1-7].

Для катодных материалов – сложных оксидов со структурой перовскита $Ln_{1-x}Sr(Bi)_xMeO_3$, Раддлсдена-Поппера Ln_2MeO_4 (Ln =La, Pr; Me= Mn, Co, Ni, Fe, Cu и их комбинации); нанокомпозитов перовскит - твердый электролит (Zr-Y-O, Ce-Gd-O, допированный силикат лантана со структурой апатита) кинетика и механизм активации молекулярного кислорода и диффузии кислорода в твердом теле изучены с помощью методов изотопного гетерообмена в статических и проточных реакторах (для дисперсных образцов), а также методов релаксации электропроводности и массы при смене парциального давления кислорода и спектроскопии импеданса в симметричных ячейках (для плотной керамики). Установлена зависимость удельной скорости гетерообмена кислорода и механизма обмена от природы катиона переходного металла, прочности связи Me-O, реальной/дефектной структуры поверхности и объема оксида. Наиболее высокая скорость диффузии кислорода найдена для оксидов со структурой Раддлсдена-Поппера, что связано с низким барьером миграции межузельного кислорода по кооперативному механизму. Показано, что перераспределение катионов переходных металлов между доменами фаз перовскитов и электролитов в нанокомпозитах приводит к появлению высокоактивных центров на поверхности доменов электролитов. На межфазных границах перовскит-электролит появляются каналы быстрой диффузии кислорода с коэффициентом диффузии, превышающим на 6 порядков коэффициент диффузии внутри доменов электролита.

Для нанокомпозитных анодных материалов на основе NiO-YSZ детально изучено влияние добавок флюоритоподобных (Ln-Ce-Zr-O, Ln = Pr, La, Sm) и перовскитоподобных (La-Pr-Mn-Cr-O) оксидов с высокой кислородной подвижностью и металлов платиновой группы (Pt, Pd, Ru) на катализ паровой конверсии и автотермического риформинга метана и биотоплив (этанола, ацетона) в синтез-газ. Найдены оптимальные комбинации промоторов и условия синтеза нанокомпозитов, определены основные кинетические параметры каталитических процессов, в том числе для катализаторов, нанесенных на теплопроводные/ электропроводные макропористые носители на основе деформационно упрочненного никель-алюминиевого пеносплава. Оптимизированные системы обеспечивают высокую эффективность трансформации топлив и обладают стабильностью к зауглероживанию в области средних (600-700^{o}C) температур при отношении H_2O/C = 1-2 и малых (20-50 мс) временах контакта..

Оптимизированные нанокомпозитные катодные и анодные материалы обеспечивают высокую и стабильную удельную мощность тонкопленочных топливных элементов в области средних температур (до 800 мВт/см^2 при 700 ^{o}C), в том числе в режиме внутренней паровой конверсии метана (отношение метан/пар 2). Кинетический анализ показал, что при анодной поляризации на нанокомпозитных промотированных анодах, наряду с маршрутом паровой конверсии, часть метана также окисляется по прямому электрохимическому маршруту.

Благодарности

Данная программа исследований поддерживалась рядом международных (NATO SFP 980878, SOFC 600, MATSILC, проект Российско-Германской программы CLIENT) и российских (Интеграционные проекты СО РАН 95 и 57, проект Президиума РАН 50, Федеральная Целевая Программа «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России») проектов.….

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] 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., van Berkel F.б Nanocomposite catalysts for steam reforming of methane and biofuels: Design and performance, in Book "*Nanocomposite Materials, Theory and Applications*", INTECH, Austria, Vienna, ISBN 978-953-307-165-7, , pp. 909-946**, 2011**

[2] Smirnova A. L., Sadykov V. A., Mezentseva N. V., Bunina R. V., Pelipenko V. V., Alikina G. M., Krieger T. A., Bobrova L. N., Smorygo O. L., van Berkel F., Rietveld B., Design and Testing of Structured Catalysts for Internal Reforming of CH_4 in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT SOFC), *ECS Transactions*, vol. 35, no. 1, pp. 2771-2780, **2011**

[3] Sadykov V.A. , Pavlova S. N., . Kharlamova T. S, . Muzykantov V. S, Uvarov N.F. , Okhlupin Yu. S., Ishchenko A. V., . Bobin A. S, Mezentseva N. V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Krieger T.A., Larina T. V., Bulgakov N. N., Tapilin V. M., Belyaev V.D., Sadovskaya E.M., Boronin A. I., Sobyanin V. A., Bobrenok O. F., Smirnova A. L., SmorygoO. L. and Kilner J. A. , Perovskites and Their Nanocomposites with Fluorite-Like Oxides as Materials for Solid Oxide Fuel Cells Cathodes and Oxygen-Conducting Membranes: Mobility and Reactivity of the Surface/Bulk Oxygen as a Key Factor of Their Performance, In Book: Perovskites: Structure, Properties and Uses (Editor Maxim Borowski), Nova Science Publishers, Inc, pp. 67-178**,** ISBN: 978-1-61668-525-6, **2010**

[4] Sadykov V.A., Mezentseva N. V. , Usoltsev V. V., Kharlamova T. S., Pavlova S. N., Belyaev V. D., Alikina G. M. , Bunina R. V., Pelipenko V. V., Bobrova L. N., Ishchenko A. V., Bobrenok O. F., Uvarov N.F. , Okhlupin Yu. S., Bronin D. I., Beresnev S. M., Bogdanovich N. M., Kuzin B. L., Kurteeva A. A., . Smorygo O. L, Mikutski V. A., Smirnova A. L., Korobeinikov M. V., Arzhannikov A. V., Singh P., Rietveld B. and van Berkel, F., Planar Thin Film Solid Oxide Fuel Cells for Intermediate Temperature Operation (IT SOFC): Design and Performance, In: *Fuel Cell Performance* ; Ed: Zhidan Liu. – NY: Nova Science Publishers.- - pp. 143-210, **2012**.

[5] Sadykov V., Mezentseva N., Usoltsev V., Sadovskaya E., Ishchenko A. , Pavlova S., Bespalko Yu. , Kharlamova T., Zevak E. , Salanov A., Krieger T., Belyaev V., Bobrenok O. , Uvarov N., Okhlupin Yu., Smorygo O. , Smirnova A. , Singh P., Vlasov A., Korobeynikov M., Bryazgin A., Kalinin P., Arzhannikov A., Solid Oxide Fuel Cell Composite Cathodes Based on Perovskite and Fluorite Structures, *Journal of Power Sources,vol.* 196, pp. 7104– 7109, **2011**

[6] Okhlupin Yu. S. , Anan’ev M. V. , Uvarov N. F.**,** Bespalko Yu. N., Pavlova S. N., and Sadykov V. A. , The Effect of Phase Composition on the Transport Properties of Composites $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$–$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, *Russian Journal of Electrochemistry*, vol. 47, pp. 663–670, **2011**

[7] Sadykov V., Kharlamova T., Pavlova S. , Muzykantov V., Ishchenko A., Krieger T., Lapina O. , Uvarov N., Chaikina M., Pavlyukhin Yu., Argirusis Ch., Bebelis S., Gasparyan H., Stathopoulos V. , Jothinathan E., Van der Biest O., Doped lanthanum silicates with the apatite structure as oxide-ion conducting electrolytes: synthesis, characterization and application for design of intermediate temperature solid oxide fuel cell, Chapter in a Book “"Lanthanum: Compounds, Production and Applications.", Nova Science Publishers, Inc., Hauppauge, NY, pp. 1-126, ISBN: 978-1-61728-111-2, **2010.**

Приложения растровой электронной микроскопии для исследования катализаторов. Mapping

Саланов А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, пр. frfltvbrf Лаврентьева, 5

salanov@catalysis.ru

Растровая электронная микроскопия (РЭМ), позволяющая получать изображения и ряд других свойств микро- и нанообъектов с помощью сканирующего электронного зонда, широко применяется для исследования и измерения физических характеристик различных материалов. Благодаря значительному прогрессу в развитии электронной микроскопии в современных растровых микроскопах широко варьируются параметры электронного зонда, что делает этот метод чрезвычайно гибким не только для исследования, но и для характеризации материалов. РЭМ легко интегрируется в единый инструмент с большим набором различных приложений, например, такими как рентгеновский микроанализ (РМА), дифракция обратноотраженных электронов (ДОЭ) и некоторыми др., что значительно расширяет возможности для анализа и характеризации микро – и наноматериалов. Применение этих приложений позволяет проводить комплексный анализ различных характеристик материалов, таких как морфология, химический состав и структура. Использование РЭМ позволяет получать изображения поверхности материалов в интервале увеличений 10-1 000 000 крат с разрешением, достигающем менее 1 нм. РМА, используя спектры характеристического рентгеновского излучения, выполняет качественный и количественный химический анализ материалов. ДОЭ генерирует дифракционные картины обратноотраженных электронов, которые характеризуют кристаллическую структуру материала. Для исследования сложных по составу и микроструктуре материалов применяется анализ карт распределения отдельных химических элементов по поверхности срезов (шлифов) образцов материалов. Карты распределения элементов по поверхности срезов получают методом картирования (Mapping), в ходе накопления спектра характеристического рентгеновского излучения в каждой точке поверхности по мере сканирования электронного зонда по матрице точек, покрывающих поверхность исследуемого образца. Последующее выделение содержания химических элементов в каждой точке и преобразование этого содержания в интенсивность определенного цвета позволяет построить карту распределения этих элементов по поверхности среза материала. Распределение по поверхности интенсивностей определенного цвета демонстрирует характер расположения определенного химического элемента на поверхности образца материала. Однако на основании анализа отдельных карт распределения элементов практически невозможно установить химический состав фаз и их пространственное распределение по поверхности срезов. Для решения этих задач применяют процедуру смешивания карт элементов (цветов) и последующее наложение смешанных карт на микроскопическое изображение исследуемого участка поверхности образца. Наложение смешанных карт элементов на микроскопическое изображение позволяет сопоставить картину распределения элементов с микроструктурными особенностями образца. Комплексное применение этих приложений позволяет значительно продвинуться как в исследовании свойств, так и в характеризации материалов, что, безусловно, является существенным вкладом в развитие материаловедения.

Изотопный обмен – метод исследования реакционной способности и подвижности поверхностного кислорода

Соболев В.И.

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

visobo@catalysis.ru

Изотопный обмен является простейшей реакцией с участием молекулярного кислорода. С его помощью удается изучать каталитическую активность оксидных и нанесенных катализаторов, механизм и кинетические особенности реакций, которые связаны с состоянием кислорода на поверхности катализаторов. Реакция изотопного обмена включает процесс разрыва и образования связей в молекуле кислорода, а также между атомом кислорода и поверхностью катализатора. Благодаря этому скорость изотопного обмена является характеристикой реакционной способности и подвижности поверхностного кислорода. В работе, помимо общего описания изотопного обмена, будут представлены несколько примеров, как с помощью этой простейшей реакции можно изучать высокореакционные формы поверхностного кислорода и их роль в реакциях селективного и полного окисления. Также будет показана возможность использования этой реакции для изучения транспорта кислорода через кислородпроницаемые мембраны.

Разложение N_2O на цеолитах Fe-ZSM-5 сопровождается образованием высокореакционной поверхностной формы кислорода (α-кислород), с участием которой протекает каталитическая реакция окисления бензола в фенол [1], а также стехиометрическая реакция окисления метана в метанол [2]. Изотопный обмен между молекулярным кислородом газовой фазы и поверхностным α-кислородом является удобным способом определения концентрации этой формы. Используя изотопный обмен как тестовую реакцию, в работе будет показана способность α-кислорода вступать в реакции с органическими молекулами разного размера. Так в случае цеолита Fe-ZSM-5 α-кислород легко реагирует даже при комнатной температуре с такими молекулами как бензол и толуол, но не доступен для более объемных молекул, таких как 1.3.5-триметилбензол.

Au/TiO_2 – одна из наиболее изучаемых каталитических систем в гетерогенном катализе. Золотосодержащие катализаторы обладают уникальными свойствами в низкотемпературном окислении CO, в реакциях эпоксидирования, в окислении спиртов [3]. Тем не менее, вопрос о состоянии и свойствах поверхностного кислорода, с участием которого протекают эти реакции до сих пор остается открытым. В работе будет показано, что изотопный обмен кислорода можно использовать в качестве тестовой реакции на наличие и свойства высокореакционных форм кислорода на Au/TiO_2.

В последние годы проводятся интенсивные исследования по разработке мембранных материалов, позволяющих селективно выделять молекулярный кислород из воздуха, и использованию кислородпроницаемых мембран в окислительных превращениях углеводородов. Наиболее перспективными мембранными материалами являются нестехиометрические перовскиты со смешанной кислород-электронной проводимостью. Кислородная проницаемость таких мембран может определяться как объемной диффузией кислорода, так и процессами обмена с газовой фазой на поверхности мембраны. Использование изотопного обмена кислорода позволяет выделить лимитирующую стадию кислородной проводимости и предложить способы модификации мембран.

Цитируемая литература

[1] Panov G.I., Uriarte A.K., Rodkin M.A., Sobolev V.I., Generation of active oxygen species on solid surfaces. Opportunity for novel oxidation technologies over zeolites, *Catal. Today*, vol. 41, pp. 365-385, **1998.**

[2] Sobolev V.I., Dubkov K.A., Panna O.V., Panov G.I., Selective oxidation of methane to methanol on a FeZSM5 surface, *Catal. Today*, vol. 24, pp. 251-252, **1995.**

[3] Simakova O.A., Sobolev V.I., Koltunov K.Yu., Campo B., Leino A.'R., Kordas K., Murzin D.Yu., “Double-Peak” Catalytic Activity of Nanosized Gold Supported on Titania in Gas-Phase Selective Oxidation of Ethanol, *CheCatChem*, vol. 2, pp. 1535-1538, **2010.**

DONAU LAB MOSCOW

Компания ЗАО «Донау Лаб Москва» — является российским представительством швейцарской компании Donau Lab AG, основанной в1963 году.
В настоящий момент Donau Lab AG успешно работает в 15 странах восточной Европы и постсоветского пространства.
На территории России наши офисы функционируют в Москве, С-Петербурге и Новосибирске.
Компания ЗАО «Донау Лаб. Москва» является эксклюзивным представителем целого ряда ведущих европейских производителей на российском рынке:
Buchi Labortechnik AG,
Buchi Glas Uster AG,
Integra Biosciences AG,
Camag AG,
Sotax AG,
Gibertini Electronica s.r.l.,
Astel Scientific Ltd.
Thales Nano inc.
Кроме того, мы имеем партнерские отношения с целым рядом других производителей лабораторного оборудования.

THALESNano

Проточные лабораторные реакторы

Температура 10 - 150 °C
Давление до 100 бар
Встроенный генератор водорода
Поток водорода до 60 мл/мин
Работа с картриджами до 70 мм
Широкий выбор готовых картриджей
(более 50 типов)
Возможность работы с различными газами
Возможность использования картриджей с катализатором пользователя

Система автоматического скрининга

Одновременная работа с 6-ю картриджами
Аавтоматическое переключение потоков
Возможность подключения автосамплера
Независимое управление термостатами

Система упаковки картриджей

Возможность упаковки катализаторов пользователя
Работа с картриджами размерами 30, 55 и 70 мм
Вакуумный насос со специальным адаптером для эффективного заполнения картриджей

Пилотный реактор P-Cube

Макс. температура: 600°C (± 0.5°C)
Макс. давление: 180 бар (± 0.8 bar)
Расходы (жидкости): 0,05 - 10 мл/мин
Расходы (газы):10 - 200 мл/мин
Диаметр колонки: ID 10 мм
Объем колонки: до 1 л
Возможность работы с промышленными катализаторами без дробления
Нагреваемая линия для вязких жидкостей
Число линий: 3 (дополнительно по заказу)

123022 Москва,
Ср. Трехгорный пер., 5, стр. 1
☎/🖹 : (495) 604 10 23,
✉ : office-ru@donaulab.com
: www.donaulab.ru

630009 Новосибирск,
ул. Большевистская, 101, оф. 705
☎/🖹 : (383) 251 00 72
✉ : savi@donaulab.com ,
✉ : toka@donaulab.com

Ассортимент готовых картриджей с катализаторами

Силикагель модиф. CN группами
Силикагель модиф. 3-аминопропильными группами
Силикагель модиф. 4-бромопропильными группами
Accufluor™ на оксиде алюминия
Активированный никель
Al_2O_3
Силикагель модиф. $AlCl_3$
Amberlite IR-120(PLUS)*****
Бензолсульфонил азид на силикагеле
Боргидрид на полимерном носителе
Бром на полимерном носителе
Карбонат на полимерном носителе
Хлорид (иммобилизованный на полимере)
Хлорит на силикагеле
CuO/Al2O3
Цианид (иммобилизованный на полимере)
Диметиламинометил полистирол
DMAP привитый на полимер
EDC-MP смола
FeCl3 на силикагеле
FibreCat® 1001*
FibreCat® 1007*
FibreCat® 1032*
FibreCat® 4001*
FibreCat® Ir*
Fibrecat 1001*
Fibrecat 1007*
Fibrecat 2003*
Fibrecat 2006*
Фторид (иммобилизованный на полимере)
Гуанидина карбонат
Гуанидинометил полистирол
HF x Pyr на полимере
Индий, порошок
Иодид (иммобилизованный на полимере)
Железо, порошок
Rh(COD)-(dppf)-на силикагеле
SO3 x Pyr на полимере
TBAF (иммобилизованный на силикагеле)
TBD на силикагеле

123022 Москва,
Ср. Трехгорный пер., 5, стр. 1
☎/🖹 : (495) 604 10 23,
✉ : office-ru@donaulab.com
🌍 : www.donaulab.ru

630009 Новосибирск,
ул. Большевистская, 101,
оф. 705
☎/🖹 : (383) 251 00 72
✉ : savi@donaulab.com ,
✉ : toka@donaulab.com

Липаза из Candida antarctica
Липаза из Candida cylindracea
Липаза из Pseudomonas cepacia
Lipozyme® из Mucor miehei**
Магний, порошок
Nafion® NR 50***
Nafion®, триметилсилилированный
NaOH
Нитрит на полимерном носителе
Палладия тетракис на полимере
PCl5 привитый к полимерному носителю
Pd Black
Pd EnCat™ BINAP30****
Pd EnCat™ poly TPP30****
Pd EnCat™ TOTP30****
Pd EnCat™ TPP30****
Pd EnCat™ (II) 30****
NP Pd(0)EnCat™ 30 ****
Перрутинат на полимерном носителе
Пиперазин (иммобилизованный на полимере)
PTSA на полимере
PVPHF
Pyridine-HCl привитый на полимер
QuadraPure™ AEA****
QuadraPure™ AMPA****
QuadraPure™ BZA****
QuadraPure™ IDA****
QuadraPure™ IMDAZ****
QuadraPure™ MPA****
QuadraPure™ TU****
Кварцевый песок
Кобальт Ренея
Медь Ренея
Титан
TMS на полимере
Триамин-тетраацетат на силикагеле
Трибромид на полимерном носителе
Силикагель модиф. Иттербием (III)
Цинк, порошок
ZnCl2 на MK10
(2,5% Pt 2,5% Pd)/C
Никель Ренея
10% Pt/C

*FiberCat - торговая марка компании Johnson Matthey, Inc.
** Lipozyme - торговая марка компании Novo Nordisk A/S Corp.
*** Nafion - торговая марка компании E.I. du Pont de Nemours & Co., Inc.
**** EnCat и QuadraPure торговые марки компании Reaxa Ltd.
***** Amberlite - торговая марка компании Rohm and Haas Co.

Секция 1
«Основы создания и производства каталитических систем»

Влияние свойств силикагелей на процесс формирования наночастиц серебра, их физико-химические и каталитические свойства в реакции низкотемпературного окисления CO

Афанасьев Д.С., Яковина О.А., Лисицын А.С.

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

afanasev@catalysis.ru

На протяжении уже нескольких десятилетии низкодисперсные серебряные катализаторы используются для окисления этилена и других неаллильных олефинов в эпоксиды. В последнее время наблюдается увеличение интереса к высокодисперсным серебряным катализаторам в связи с высокой каталитической активностью и/или селективностью наночастиц серебра (3-10 нм) в других реакциях, не характерных для грубодисперсного состояния серебра, например, реакциях гидрирования, эпоксидирования пропилена и низкотемпературного, селективного окисления CO [1, 2].

Проблема удаления CO из газовых смесей 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 CO в фильтрах противогазов, промышленных процессов очистки газов от CO в лазерах и водородном сырье для топливных элементов. 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 высокодисперсных 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) CO. В работе [2] за счет использования сложного метода синтеза был приготовлен Ag/SiO_2 катализатор, позволяющий полностью удалять CO уже при комнатной температуре, превосходя по активности все монометаллические серебряные катализаторы низкотемпературного окисления CO. Основным заключением данной работы можно отметить необходимость усиления взаимодействия серебра с носителем для увеличения активности системы.

Однако в нашей работе [3] простым методом синтеза на заранее сформированном отожженном силикагеле "CAB-O-SIL M5" был приготовлен катализатор, превосходящий по активности отмеченную выше работу. Кроме того, анализ литературы указывает на то, что использование различных марок силикагелей и аналогичных методов синтеза может приводить к изменению каталитической активности систем на порядок. При этом отсутствуют работы по систематическому исследованию влияния свойств силикагелей на дисперсность и активность наночастиц Ag. Данная ситуация указывает на недостаточность исследования и недооцененность систем Ag/SiO_2, синтезированных "простыми" методами синтеза, что требует систематического исследования влияния свойств силикагелей на процесс формирования и конечные свойства наночастиц серебра.

Таблица 1 Характеристики используемых силикагелей.

№	Носитель	S_{BET}	$V_{пор}$	V_{H2O}	D	$[OH]_{100-700}$ ^{д}
1	C1м	467	0.91	0.8	8	0.52 (0.91) ^{е}
2	C2вм	212	1.52	1.4	28	0.22 (0.36) ^{е}
3	C3вм	435	1.23	1.2	11	0.51 (0.72) ^{е}
4	C4м	286	1.63	1.6	23	0.35
5	C5м	383	0.34	0.3	3.5	0.56
6	C6м	31	>0.05	1.4	180	-

Примечание. Поверхность (S_{BET}) представлена в $м^2/г$, объем пор ($V_{пор}$) в $см^3/г$, влагоемкость (V_{H2O}), диаметр пор (D) в нм и величина гидроксильного покрова ($[OH]_{100-700}$) в мг-эк/г.

Для проведения данного исследования нами был подобран репрезентативный ряд носителей, который покрывает практически весь спектр текстурных характеристик и методов синтеза силикагелей, использующихся в работах по этим системам в литературе. В таблице 1 приведены основные характеристики использованных носителей.

Для синтеза катализаторов был выбран $AgNO_3$ в качестве предшественника серебра, так как наиболее удобное и распространенное соединения, используемое в литературе. Формирование наночастиц происходило в процессе трех газофазных термических обработок: 1) прямое восстановление в токе водорода (“H”), 2) последующая высокотемпературная окислительная обработка (O_2, 500°C) и ревосстановление (“HOH”) и 3) окислительное разложение предшественника серебра с последующим восстановлением (“OH”). Данные обработки являются наиболее распространенными в литературе. В качестве основной системы исследования были выбраны образцы с 4 вес.% содержанием серебра.

Анализ состояния нанесенного серебра в процессе данных обработок на различных силикагелях стандартными методами исследования РФА и ПЭМ не позволяет выявить какие-либо закономерности, что связано с ограничениями этих методов при исследовании высокодисперсного состояния серебра и доменной структуры его частиц.

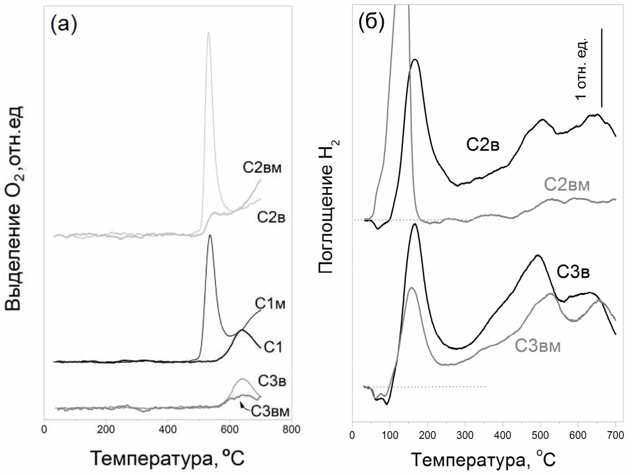


Рис. 1. Профили ТПД-O_2 4 вес.% Ag/SiO_2 после термического разложения нанесенного $AgNO_3$ (O_2, 500 °C, 30 мин) (а) и профили ТПВ-H_2 образцов после разложения в токе O_2 при 500 °C 30 мин, синтезированных при использовании различных носителей (б).

Более детальную информацию о дисперсности нанесенного серебра и процессе его формирования удалось получить при использовании H_2-O_2 титрования, электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) и температурно-программированной десорбции кислорода (ТПД-O_2) и восстановления водородом (ТПВ-H_2). На основании результатов, полученных комплексом этих методов, было установлено, что дисперсность нанесенного серебра зависит от используемой термической обработки, при этом средний размер наночастиц серебра увеличивается в ряду H<HOH<OH. При этом для 4 вес.% содержания серебра текстурные характеристики носителей начинают оказывать влияния на эту величину только при экстремальных изменениях или специфических методах синтеза силикагеля. Однако при увеличении содержания серебра до 8-16 вес.% влияние текстуры носителя усиливается.

В работе подробно рассмотрены влияние параметров силикагеля, различных термических обработок и содержания серебра. В частности показано, что определяющее влияние на дисперсность серебра оказывает взаимодействие термически стабильной окисленной формы серебра с носителем при высокотемпературной окислительной обработке, за счет которого происходит ре- и/или диспергирование серебра (Рис. 1), что проявляется в большей дисперсности нанесенного серебра при использовании методов “HOH” и “OH”. При этом степень диспергирования серебра для стандартной системы определяется величиной гидроксильного покрова силикагеля (Таблица 1, $[OH]_{100-700}$), что было подтверждено, анализом состояния серебра методами ТПВ-H_2 и ТПД-O_2 в составе образцов, приготовленных на исходных и прошедших предварительную прокалку силикагелях (Рис. 1).

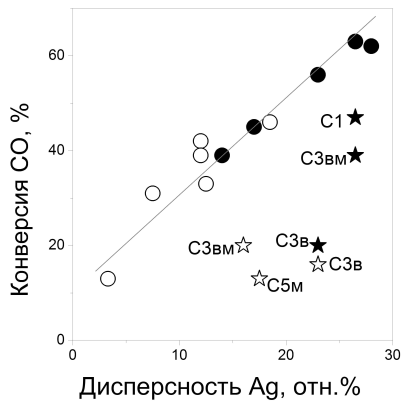


Рис. 2. Зависимость активность катализаторов 4 вес.% Ag/SiO_2 на различных силикагелях, синтезированных методом “HOH” (пустые символы) и “OH” (заполненные символы) от дисперсности нанесенного серебра

При сопоставление характеристик конечного состояния серебра и каталитической активности образцов в реакции низкотемпературного окисления CO (Рис. 2) показано, что активность катализаторов определяется двумя факторами: 1) дисперсность нанесенного серебра и 2) степень взаимодействия наночастиц с носителем, что отлично от основных предположений, выдвигаемых в литературе.

Основным результатом данной работы можно назвать развитие основ пиготовления нанесенных серебряных катализаторов и исчерпывающее выявление факторов, которые определяют физико-химические и каталитические свойства наночастиц Ag в реакции низкотемпературного окисления CO.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1]. Qu Z., Low-temperature selective oxidation of CO in H_2-rich gases over Ag/SiO2 catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A*, vol. 239, no. 1-2, pp. 22-31, **2005.**

[2] Liu H., Highly active mesostructured silica hosted silver catalysts for CO oxidation using the one-pot synthesis approach, *Chemical communications*, no. 23, pp. 2677-2679, **2008.**

[3] Afanasev D.S., High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica, *Catalysis Communications*, vol. 22. pp. 43-47, **2012.**

Влияние условий гидротермальной обработки силикагеля на морфологию кристаллов цеолита ZSM-5

Гизетдинова[1] А.Ф., Скорникова[2] С.А., Колесников[2] С.С., Целютина[1] М.И., Резниченко[1] И.Д.

[1]ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 665830 Ангарск
[2]Иркутский государственный технический университет, 664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

Синтетические цеолиты структурного типа ZSM-5 нашли широкое применение в промышленном катализе, в частности, в процессах депарафинизаци, ароматизации, олигомеризации, изомеризации, и алкилирования. Основным условием использования цеолитов данного структурного типа в промышленном катализе является высокая устойчивость к коксообразованию, которая напрямую зависит от формы и размера кристаллов цеолита.

Цеолит ZSM-5 получали гидротермальной кристаллизацией реакционной системы $x\,SiO_2 - Al_2O_3 - y\,Me_2O_3 - z\,RX - m\,Na_2O - p\,H_2O$ (где RX – структурообразующий компонент). Соотношение SiO_2/Al_2O_3 в реакционной системе варьировали в пределах 50-70. Синтез проводили при температуре 150-170ºC, продолжительность синтеза изменялась от 6 до 120 часов, в зависимости от природы кремнийсодержащего сырья.

Для синтеза цеолита ZSM-5 введена дополнительная стадия – гидротермальная обработка исходного силикагеля (модифицирование). Установлено, что предварительная гидротермальная обработка силикагеля позволяет существенно повысить его реакционную способность и тем самым ускорить процесс кристаллизации цеолита.

Подобраны оптимальные условия кристаллизации цеолита ZSM-5 на основе модифицированного силикагеля, согласно которым синтезирован опытно-промышленный образец указанного цеолита (образец 5).

Принадлежность образцов цеолита к структурному типу ZSM-5 подтверждена данными рентгенофазового анализа. Содержание кристаллической фазы оценивалось относительно стандартного образца.

Характеристики образцов цеолита ZSM-5 приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики образцов цеолита ZSM-5.

№	Условия модифицирования силикагеля		Время синтеза, час	Содержание кристаллической фазы, %	Силикатный модуль	Статическая емкость, $см^3/г$	
	T, °C	Время, час				по парам воды	по парам гептана
1	-	-	120	96	66,4	0,03	0,14
2	100	8	6	99	61,1	0,04	0,15
3	100	12	24	97	56,3	0,03	0,13
4	120	12	24	97	63,7	0,04	0,14
5	100	8	24	97	67,5	0,04	0,15

Проведено сравнительное исследование условий гидротермальной обработки на размер и морфологию кристаллов цеолита ZSM-5. Морфологию кристаллитов оценивали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-24500 (Япония).

Электронно-микроскопические снимки образцов цеолита ZSM-5, полученных на исходном силикагеле и силикагеле, модифицированном при различных условиях, представлены на рисунках 1-4. Снимок опытно-промышленного образца цеолита ZSM-5 представлен на рисунке 5.

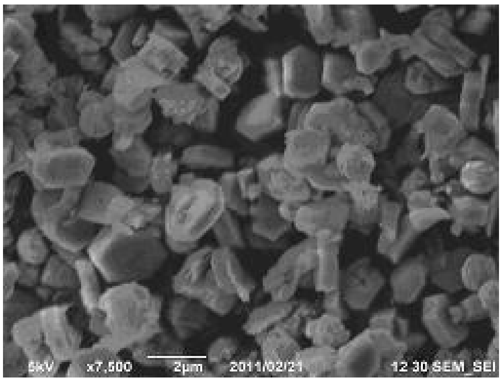


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок цеолита ZSM-5, полученного без модифицирования силикагеля.

Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок цеолита ZSM-5, полученного с модифицированием силикагеля (100 ^oC, 8 часов).

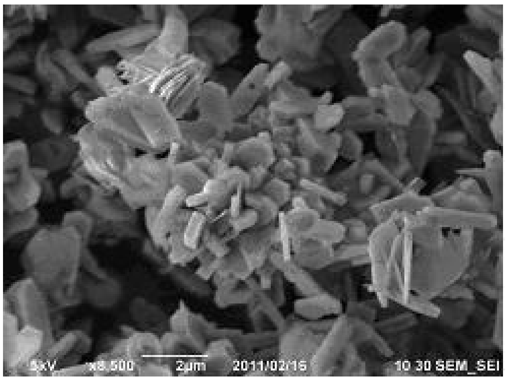


Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок цеолита ZSM-5, полученного с модифицированием силикагеля (100 ^oC, 12 часов)

По снимкам прослеживается очевидное влияние условий предварительной гидротермальной обработки силикагеля на морфологию кристаллов цеолита. Изменение формы кристаллов заключается в следующем:

- удлинение кристаллов цеолита с введением стадии модифицирования;
- с увеличением времени модифицирования уменьшается толщина кристаллов;
- при повышении температуры модифицирования силикагеля кристаллы цеолита ZSM-5 приобретают пластинчатую форму.

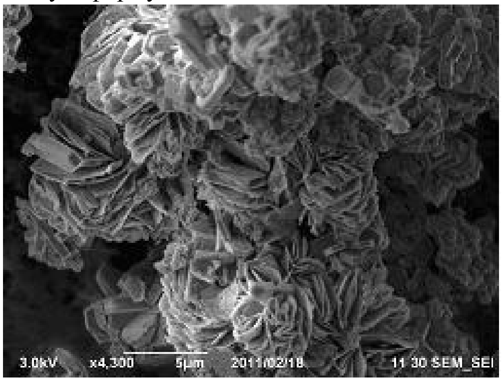


Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок цеолита ZSM-5, полученного с модифицированием силикагеля (120 ^oC, 12 часов).

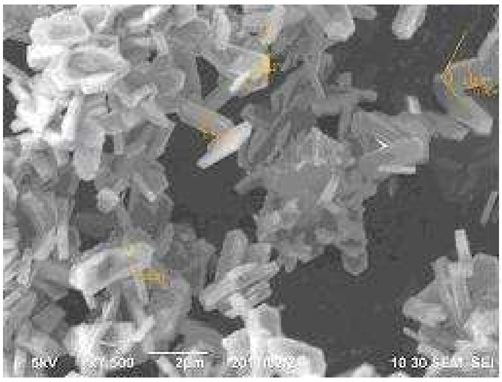


Рис. 5. Электронно-микроскопический снимок опытно-промышленного образца цеолита ZSM-5.

Изменение морфологии образцов цеолита ZSM-5 можно объяснить увеличением удельной поверхности и объема пор силикагеля по мере увеличения времени и температуры его гидротермальной обработки.

Таким образом, регулирование формы и размера кристаллов цеолита ZSM-5, полученного из реакционной системы состава $x\,SiO_2 – Al_2O_3 – y\,Me_2O_3 – z\,RX – m\,Na_2O – p\,H_2O$, становится возможным путем изменения условий предварительной гидротермальной обработки силикагеля.

По результатам работы получен патент РФ (ЗИ № 2010136220).

Серебряные Zr-содержащие катализаторы низкотемпературного окисления CO

Дутов В.В.[1], Мамонтов Г.В.[1], Соболев В.И.[2], Водянкина О.В.[1]

[1]Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36
2 Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

dutov_valeriy@mail.ru

Монооксид углерода является типичным загрязнителем атмосферного воздуха, поскольку содержится в выхлопах автомобилей и выбросах промышленных предприятий. Каталитическое окисление является наиболее эффективным способом очистки выхлопных газов. Процесс каталитического окисления CO также находит применение в работе лазеров. Для долговременной работы водородных топливных элементов необходимо селективно (не затрагивая водород) удалять CO, который всегда присутствует в топливе и является ядом для платинового анода [1]. Благородные металлы (Au, Ru, Pt, Pd) являются высоко активными в реакции окисления CO, но более дешевые серебросодержащие системы привлекают особое внимание.

В литературе описаны катализаторы низкотемпературного окисления, представляющие собой серебро, нанесенное на оксиды металлов переменной валентности, такие как CeO_2, MnO_2, TiO_2 [2-4]. Однако, работы посвященные системам, содержащим ZrO_2, немногочисленны. В то же время интересны нанесенные катализаторы, в которых оксид металла выступает в качестве модификатора наночастиц серебра, а не как носитель. Такие системы имеют ряд преимуществ перед упомянутыми массивными катализаторами.

В настоящей работе исследованы системы, представляющие собой серебро, нанесенное на силикагель, модифицированный диоксидом циркония. Содержание ZrO_2 в приготовленных катализаторах составляет 2, 5, 8 и 12 мас.%. Количество серебра во всех системах равно 5 мас.%. Синтезированные системы исследовали методом ТПВ, ЭСДО, РФА и низкотемпературной адсорбции азота.

Согласно данным ТПВ, восстановление систем x-ZrO_2/SiO_2 происходит при температурах выше 400ºC. При этом восстановление происходит частично и затрагивает лишь поверхностные и приповерхностные слои ZrO_2, о чем свидетельствует малая интенсивность и примерно одинаковая площадь пиков при различных содержаниях ZrO_2. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота с увеличением содержания ZrO_2 удельная поверхность и пористость катализаторов не изменяются, что свидетельствует о равномерном распределении ZrO_2. Введение серебра существенно изменяет характер восстановления. При первом восстановлении наблюдаются пики с максимумом скорости поглощения водорода при 93 и 143°C, связанные с совместным восстановлением высокодисперсных оксидных форм серебра и поверхностных форм ZrO_2. Плечо при 50ºC, уходящее в область отрицательных температур, можно отнести к восстановлению адсорбированных форм кислорода. Широкий пик в области 400ºC может быть связан с восстановлением поверхностных форм кристаллического ZrO_2, который не находился в контакте с наночастицами серебра. После реокисления катализатора на втором ТПВ-профиле исчезает пик при 143ºC, что связано с реорганизацией системы в процессе циклической ТПВ/ТПО обработки. Показано, что для систем Ag/x-ZrO_2/SiO_2 характерно наличие двух форм ZrO_2. Аморфный ZrO_2 формирует прочносвязанный двумерный слой на поверхности SiO_2. С увеличением содержания диоксида циркония на поверхности аморфного слоя образуются кристаллиты ZrO_2.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-90730-моб_ст.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Mizuno N., Modern heterogeneous oxidation catalysis, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.

[2] Scire S., Riccobene P.M., Crisafulli C., Ceria supported group IB metal catalysts for the combustion of volatile organic compounds and the preferential oxidation of CO, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 101, pp. 109-117, **2010**.

[3] Ye Q., Zhao J., Huo F., Wang J., Cheng S., Kang T., Dai H., Nanosized Ag/α-MnO2 catalysts highly active for the low-temperature oxidation of carbon monoxide and benzene, Catalysis Today, vol. 175, pp. 603-609, **2011**.

[4] Comsup N., Panpranot J., Praserthdam P., The influence of Si-modified TiO2 on the activity of Ag/TiO2 in CO oxidation, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 16, pp. 703-707, **2010**

.

Формирование оксидных MoVTeNb катализаторов для окислительных превращений пропана через наноструктурированные состояния

Ищенко[1,2] Е.В., Попова[1] Г.Я., Андрушкевич[1] Т.В., Плясова[1] Л.М.

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

lazareva@catalysis.ru

Промышленное производство важных химических продуктов - акриловой кислоты (АК) и акрилонитрила (НАК) - основано на каталитической переработке пропилена. Селективное окисление и окислительный аммонолиз более дешёвого и доступного пропана представляют большой интерес как альтернатива аналогичным процессам окислительных превращений пропилена. Многокомпонентные оксидные MoVTeNb катализаторы на данный момент являются самыми перспективными в прямом окислении пропана в АК и в окислительном аммонолизе пропана в НАК [1]. Эффективность данных катализаторов связывают с присутствием двух кристаллических фаз – орторомбической М1 и гексагональной М2. В настоящее время проблемой остаётся получение катализаторов воспроизводимых по фазовому составу и каталитическим свойствам. В данной работе исследован механизм формирования MoVTeNb катализатора и разработан способ приготовления воспроизводимого по физическим и каталитическим свойствам катализатора.

Экспериментальная часть

MoVTeNb оксидные катализаторы получали распылением при 220^{o}C суспензии, образованной при смешении водных растворов парамолибдата аммония, теллуровой кислоты, метаванадата аммония и оксалата ниобия. Сухой прекурсор подвергали кратковременной термообработке в токе воздуха при 320^{o}C с последующим прокаливанием в токе He при 600^{o}C [2]. Катализаторы охарактеризованы методами РФА, ПЭМВР, ДР, ИК и КР спектроскопии. Окислительный аммонолиз пропана проводили при 420^{o}C и составе газовой смеси C_3H_8/NH_3/воздух = 1/1.2/15.

Результаты и обсуждение

Сухой прекурсор после распыления при 220^{o}C по данным ИКС и ДР представляет собой водорастворимое гетерополисоединение (ГПС) Андерсоновского типа состава $Mo_1V_{0.22}Te_{0.20}Nb_{0.09}O_x$. До 250^{o}C ГПС остаётся практически в неизменном виде. При дальнейшей термообработке рентгеноаморфного прекурсора образование фаз происходит при разложении ГПС.

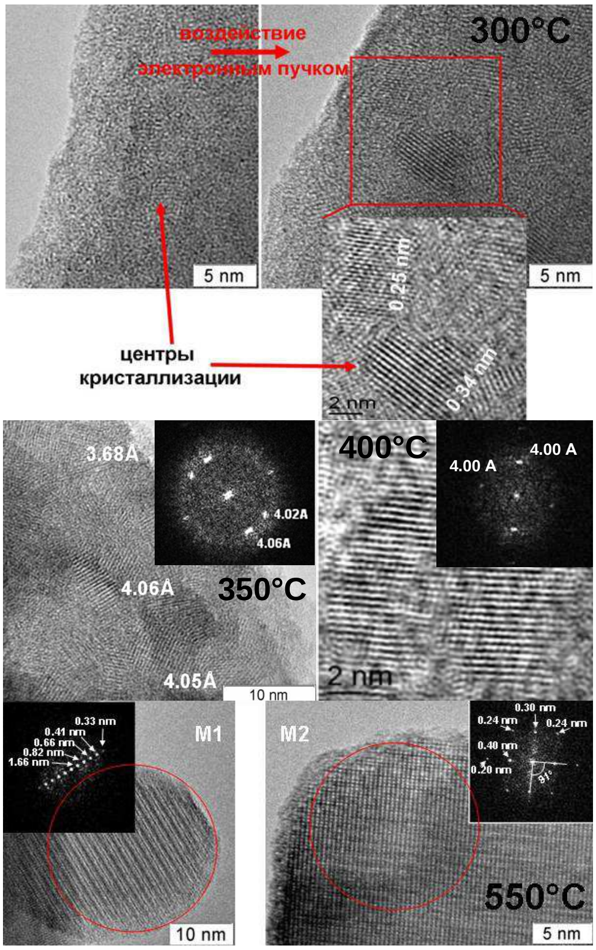


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения MoVTeNb катализатора, при температурах прокаливания 300, 350, 400, 550^{o}C.

Электронно-микроскопические снимки (Рис. 1) наглядно демонстрируют фазовые превращения при термообработке аморфного прекурсора. После прокаливания при температуре 300ºС, образец состоит в основном из однородных аморфных частиц. Однако под воздействием узконаправленным электронным пучком уже проявляются фрагменты кристаллической структуры: из разупорядоченного, фактически аморфного, вещества образуются разориентированные кристаллиты. Прокаливание при 350°C приводит к появлению хорошо окристаллизованных областей с размерами порядка 5-10 нм, разориентированных друг относительно друга – так называемая «паркетная структура». При повышении температуры до 400°C аморфные частицы частично превращаются в кристаллиты размером от 5 до 15 нм, структурно и химически родственные фазам М1 и М2. При повышении температуры прокаливания до 500°C кристаллизуется трёхкомпонентная М2 фаза, в интервале температур 550-600°C – орторомбическая фаза М1. Катализатор после термообработки при 600°C в токе гелия представляет собой смесь фаз М1 и М2, с содержанием фазы М1 более 80%.

Каталитические свойства образцов в реакции окислительного аммонолиза пропана представлены в Таблице.

Таблица. Влияние температуры прокаливания на каталитические свойства MoVTeNb катализатора. τ = 1.6с.

T, °C	X, %	Селективность, %			K^1, мл/г·с	$S_{уд.}$, м^2/г	Фазовый состав
		C_3H_3N	C_3H_6	CO_x			
350	8.8	28.6	23.4	33.7	0.06	4.5	р/а, н/ч^2
450	28.6	36.8	13.1	37.6	0.20	6.7	р/а, н/ч
500	30.0	29.1	7.2	52.2	0.28	8.6	р/а, М2
550	57.0	68.8	4.7	15.3	0.49	8.5	М1, М2
600	60.8	68.8	5.1	13.8	0.58	7.3	М1>М2

Примечания: ^{1}K – константа скорости реакции первого порядка. ^{2}р/а – рентгеноаморфный, н/ч – наноразмерные частицы.

Кристаллизация рентгеноаморфного продукта приводит к повышению поверхности от 4.5 до 8.6-7.3 м^2/г при повышении температуры прокаливания от 350 до 550-600°C.

Образец, прокалённый при 350°C, наименее активен в окислительном аммонолизе пропана. Повышение температуры прокаливания до 500°C приводит к увеличению активности почти в 4 раза. Максимальная активность наблюдается на образце, прокалённом при 600°C. Повышенная активность катализатора после термообработки при 600°C по сравнению с прокалённым при 550°C связана с бóльшим содержанием фазы М1.

Селективности по акрилонитрилу и пропилену образцов, прокалённых в интервале температур 350-500°C, значительно ниже селективностей по этим продуктам на образцах, прокалённых при более высоких температурах. Кроме того, в значительном количестве наблюдается образование продуктов глубокого окисления. Селективности по акрилонитрилу и пропилену образцов, прокалённых при 550-600°C, практически не различаются.

Сравнение каталитических свойств и фазового состава показывает, что аморфные образцы обладают низкой активностью. Образование кристаллических фаз М1 и М2 приводит к увеличению активности и селективности.

Определяющим фактором формирования фазы М1 в четырёхкомпонентном катализаторе является химический состав. Показана зависимость фазового состава от содержания теллура и ниобия при постоянном соотношении Mo/V=3. Теллур и ниобий являются ключевыми структурообразующими элементами в образовании фазы М1.

Эффективным является катализатор, содержащий фазу М1 оптимального состава $Mo_1V_{0.3}Te_{0.14-0.16}Nb_{0.10-0.14}O_x$.

Заключение

Установлен механизм формирования и состав промежуточных соединений на каждом этапе синтеза: образование четырёхкомпонентного ГПС Андерсоновского типа при смешении исходных компонентов и в сухом прекурсоре; разложение ГПА в рентгеноаморфный продукт в области температур 300 - 400°C с формированием наноструктурированных частиц - предшественников фаз М1 и М2; кристаллизация фазы М2 при 500°C и фазы М1 - при 550°C.

Показана зависимость каталитических свойств от соотношения фаз М1 и М2. Активным компонентом катализатора является кристаллическая фаза М1.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Ищенко А.В. за исследование образцов методами просвечивающей электронной микроскопии и к.х.н. Чесалову Ю.А. за проведение ИКС и КР измерений.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-03-00584, гранта РФФИ №12-03-31475 мол_а и Федеральной целевой программы РФ «Научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы № 02.740.11.0265.

Цитируемая литература

[1] Ushikubo T., Oshima K., Kayou A., Hatano M. Ammoxidation of propane over Mo-V-Nb-Te mixed oxide catalysts, *Spillover and Migration of Surface Species on Catalyst*, vol. 112, pp. 473-480, **1997**.

[2] Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Aleshina G.A., Plyasova L.M., Khramov M.I., Effect of oxalic acid content and medium of thermal treatment on physicochemical and catalytic properties of MoVTeNb oxide catalysts in propane ammoxidation, *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, pp. 195-200, **2007**.

Исследование особенностей формирования активного компонента Pt/C катализаторов, получаемых через гидролитическое и восстановительное нанесение

Каприелова К.М.[1,2], Овчинников И.И.[1], Яковина О.А.[1], Лисицын А.С.[1]

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

ignateva@catalysis.ru

Катализаторы Pt/C остаются одним из самых популярных объектов исследования в научном обществе, благодаря их уникальным свойствам в различных типах реакций тонкого органического синтеза и нефтепереработки. Однако, несмотря на множество работ, посвященных данным системам, многие вопросы остаются все еще нерешенными, и часто катализаторы Pt/C не обладают достаточно высокой активностью и стабильностью в условиях реакционных сред [1].

Таким образом, настоящая работа посвящена изучению особенностей формирования активного компонента Pt/C катализаторов, получаемых через гидролитическое и восстановительное нанесение, и поиску путей повышения эффективности данных систем в реакциях жидкофазного гидрирования и окисления в водных растворах. Данные методики были выбраны, как наиболее универсальные, позволяющие синтезировать катализаторы с различным содержанием металла (1-60 масс. %) с высокой дисперсностью и на порошковых носителях [2-5].

В рамках указанных методик исследовалось влияние условий нанесения активного компонента, таких как pH раствора, температура, среда и время осаждения, количество и порядок добавления компонентов смеси и природа углеродного носителя (активированные угли, сажи, носители семейства Сибинут, филаментарный углерод) на свойства конечных катализаторов.

Свойства углеродных носителей и готовых Pt/C катализаторов были изучены с помощью ряда физико-химических методов исследования, это ПЭМ, РФЭС, РФА и хемосорбционные методы исследования (ТПВ, адсорбция CO). Каталитическое тестирование данных систем было проведено в реакциях жидкофазного гидрирования (циклоолефинов и дикарбоновых кислот) и окисления (первичных и вторичных спиртов) в водной среде.

В результате проделанной работы, нам удалось выявить факторы, отвечающие за различное состояние нанесенного активного компонента (дисперсность и распределение по грануле углеродного носителя), знание которых позволяет вести нам целенаправленный синтез Pt/C катализаторов с заданными свойствами.

При гидролитическом осаждении хлоридного предшественника платины на углеродный носитель из слабощелочного раствора (pH=7-8) и при повышенной температуре мы получаем высокодисперсные Pt/C катализаторы ($D_{Pt(CO)}$ = 40-90 %, в зависимости от времени гидролиза и типа углеродного носителя) с равномерным распределением платины по грануле углеродного носителя (рис. 1). Тщательный контроль условий синтеза позволяет получать Pt катализаторы с высокой дисперсностью, даже на гидрофобных сажах, обладающих низкой удельной поверхностью, и при высоком содержании металла (рис. 2).

Синтезированные таким образом катализаторы проявляют максимальную активность в структурно-нечувствительных реакциях гидрирования –C=C– связи (TOF_s = 700 ч$^{-1}$, циклогексен/Pt = 3500 моль/моль, 1 атм H_2, T=20°C).

При восстановительном нанесении платины катализаторы Pt/C обладают меньшей дисперсностью ($D_{Pt(CO)}$ = 20-40 %) (рис. 2), однако, метод дает больше возможностей для варьирования распределения активного компонента по грануле углеродного носителя. В зависимости от условий синтеза мы научились получать катализаторы с корочным распределением металла и локализованным во внешнем слое частиц носителя (активный слой) (рис. 1).

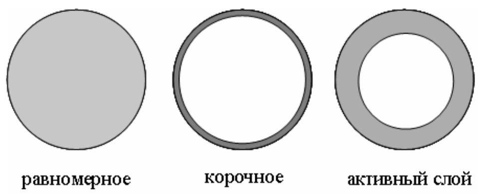


Рис. 1. Получаемые типы распределения платины по зерну углеродного носителя.

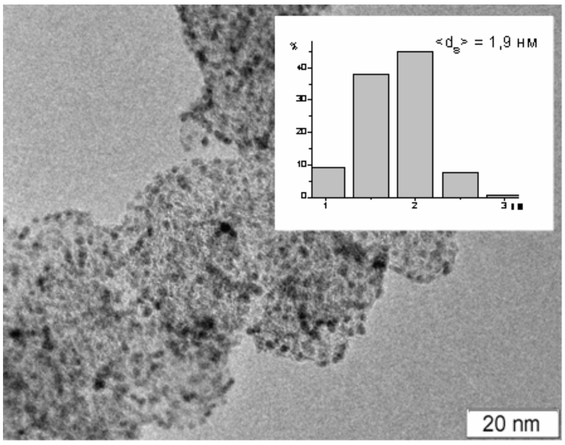


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ и гистограмма распределения частиц платины по размерам для катализатора 30 масс. % Pt/Vulcan XV-72, синтезированного через гидролитическое нанесение.

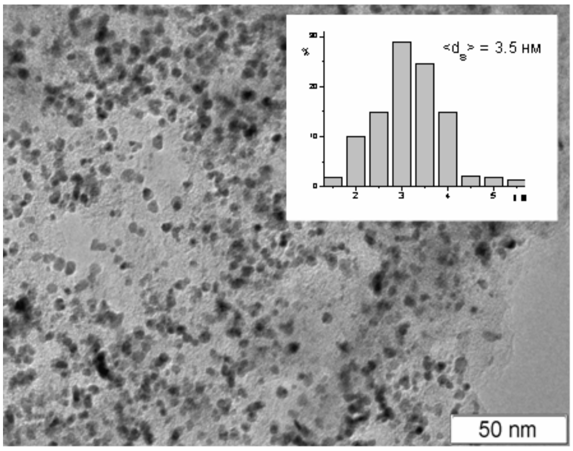


Рис. 3. Микрофотография ПЭМ и гистограмма распределения частиц платины по размерам для катализатора 5 масс. % Pt/Norit SX-Ultra, синтезированного через восстановительное нанесение.

Катализаторы с такими характеристиками требуются для структурно-чувствительных реакций, например окисления спиртов, где размер активного компонента определяет стабильность катализатора в условиях реакционной среды. В данном процессе высокодисперсные частицы металла сильнее подвергаются переокислению в атмосфере кислорода, а металлические кластеры со средней дисперсностью оказываются наиболее устойчивыми [6,7]. В то же время, для достижения высокой активности очень важно обеспечить доступность активного компонента к реагентам. Исходя из этого, в случае корочного распределения частицы платины оказываются более доступными и должны обладать большей активностью. Но одновременно активный компонент оказывается более доступным и к действию кислорода, поэтому, в большей степени подвержен дезактивации в окислении спиртов.

Катализаторы Pt/C с третьим типом распределения нанесенного металла (рис. 1), благодаря образующейся в активном слое диффузионной стабилизации, оказываются наиболее активными и стабильными в реакциях окисления спиртов, что позволило нам проводить процесс в мягких условиях и добиваться почти полного превращения субстрата за короткое время (TOF_s = 1500 $ч^{-1}$, конверсия >98%, 2-пропанол/Pt = 2000 моль/моль, 1 атм O_2, T = 30^{o}C, 30 мин).

Полученные нами результаты демонстрируют, что понимание механизма формирования активного компонента при синтезе катализаторов и умение им управлять позволяет осуществлять целенаправленный синтез каталитических систем с заданными свойствами активного компонента, учитывая особенности той или иной каталитической реакции.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Besson M., Gallezot P., Deactivation of metal catalysts in liquid phase organic reactions, *Catalysis Today*, vol. 81, pp. 547-559, **2003.**

[2] Reetz M.T., Lopez M., Method for in situ immobilization of water-soluble nanodispersed metal oxide colloids, *Papent US 7244688 B2*, **2003**.

[3] Besson M., Korovchenko P., Donze C., Gallezot P., Oxidation of primary alcohols with air on carbon-supported platinum catalysts for the synthesis of aldehydes or acids, *Catalysis Today*, vol. 13, pp. 13-21, **2007**.

[4] Vandam H.E., Vanbekkum H., Preparation of Platinum on Activated Carbon, *Journal of Catalysis*, vol. 131, pp. 335-349, **1991.**

[5] Voropaev I.N., Simonov P.A., Romanenko A.V., Formation of Pt/C catalysts on various carbon supports, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 54, pp. 1531-1536, **2009.**

[6] Stokes H.T., Makowka C.D., Wang P.K., Rudaz S.L., Slichter C.P., Sinfelt J.H., Nmr-Studies of Platinum Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, vol. 20, pp. 321-325, **1983.**

[7] Nicoletti J.W., Whitesides G.M., Liquid-Phase Oxidation of 2-Propanol to Acetone by Dioxygen Using Supported Platinum Catalysts, *Journal of Physical Chemistry*, vol. 93, pp. 759-767, **1989.**

Синтез и каталитическая активность мезопористого Ag/SiO_2 в низкотемпературном окислении CO

Мартынова Д.О.[1], Кибис Л.С.[2], Стонкус О.А.[2], Изаак Т.И.[1], Славинская Е.М.[2], Боронин А.И.[2,3]

[1] Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[3]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

dashyctrik@sibmail.com

Каталитическое окисление окиси углерода является эффективным способом очистки выхлопных газов, водородного топлива, лазерных сред и воздуха в помещениях [1]. На настоящий момент разработан ряд высокоэффективных нанесенных катализаторов окисления окиси углерода, содержащих такие металлы, как золото, палладий, платина, рутений и родий, а также оксидные материалы. Особенно интересной является реализация данного процесса в низкотемпературной области. Здесь признанными лидерами являются золотые и палладиевые катализаторы, цена которых достаточно высока. В последнее время появился ряд публикаций, сообщающих о создании менее дорогих катализаторов окисления CO на основе серебра, нанесенного на диоксид кремния, работающих при комнатной температуре [2-4]. И если активность серебра в данном процессе подробно исследована [2], то роль носителя всегда рассматривалась через призму его участия в процессе диспергирования частиц серебра по поверхности [3]. Лишь недавно стали появляться работы [4], авторы которых выражают сомнение в инертности самого диоксида кремния.

Следует отметить, что подавляющее большинство методик синтеза каталитически активных материалов Ag/SiO_2 так или иначе предполагает влияние поверхности носителя на размер, структуру и форму частиц серебра, так как во многом эти характеристики определяются процессом восстановления ионов серебра, связанных с поверхностью носителя. Поэтому вычленить составляющую, отвечающую за участие поверхности в процессе окисления CO, не представляется возможным. В связи с этим нами было принято решение провести синтез частиц серебра в растворе, заполняющем поры блочного диоксида кремния, исключив, таким образом, участие в нем поверхностных групп диоксида кремния, которое может являться причиной их влияния на каталитическую активность.

В качестве носителя использовали два типа монолитных образцов мезопористого диоксида кремния, полученных по разработанной нами методике [5]. Пористая структура монолита (рис. 1*а*) формируется в ходе спинодального распада на стадии гелирования. Формирующие пористую структуру частицы SiO_2, согласно данным ПЭМ, имеют размер от 30 до 50 нм (рис. 1*б*). Согласно данным ртутной порометрии, средний размер пор для образца, отожженного при 550ºC (образец 550Ф) составил 20 нм. Пористость блочного образца – 64%, удельная поверхность 99 м^2/г. Термообработка при 900ºC (образец 900Ф) приводит к уменьшению величины удельной поверхности до 68 м^2/г и среднего размера пор до 18 нм. Пористость при этом уменьшается до 49%.

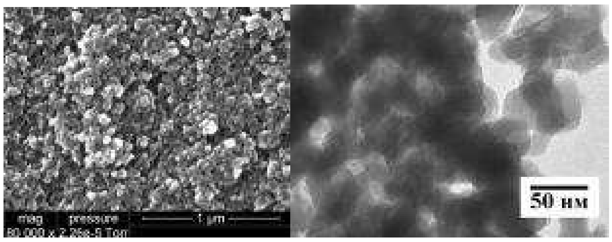


Рис. 1. Изображение поверхности геля (а) и частиц его составляющих (б).

Исследование методом ИК-спектроскопии показало, что увеличение температуры термообработки до 900ºC приводит к уменьшению интенсивности полосы валентных колебаний изолированных OH-групп и практически полному исчезновению полосы водородно-связанных силанольных групп. Таким образом, варьируя температуру обработки в указанном диапазоне, можно управлять количеством и соотношением свободных и водородно-связанных силанольных групп на поверхности носителя; структура носителя при этом меняется незначительно.

Частицы серебра внутри пор были получены посредством восстановления ионов серебра в среде формамида в отсутствии стабилизаторов. Согласно проведенным нами исследованиям, зародышеобразование здесь происходит по гомогенному механизму, то есть в растворе, и лишь затем частицы адсорбируются на стенки пор [5]. Методика синтеза катализаторов заключалась в следующем: навеску нитрата серебра растворяли в формамиде и затем пропитывали этим раствором предварительно взвешенный блочный пористый образец диоксида кремния до полного заполнения пор. Образец снова взвешивали и помещали в плотно закрытый сосуд на 24 часа при температуре 20°С, после чего проводили сушку под вакуумом. Процедура пропитки повторялась 3 раза. Результирующая концентрация серебра составляла 4,5% и 2% для образцов 550Ф и 900Ф, соответственно. Разница в содержании серебра была обусловлена уменьшением пористости образца, отожженного при 900°С. Частицы серебра, синтезированные внутри пор (рис. 2*а*), имеют бимодальное распределение по размерам с максимумами в области малых (менее 5 нм) и больших (74 нм) частиц (рис. 2*б*).

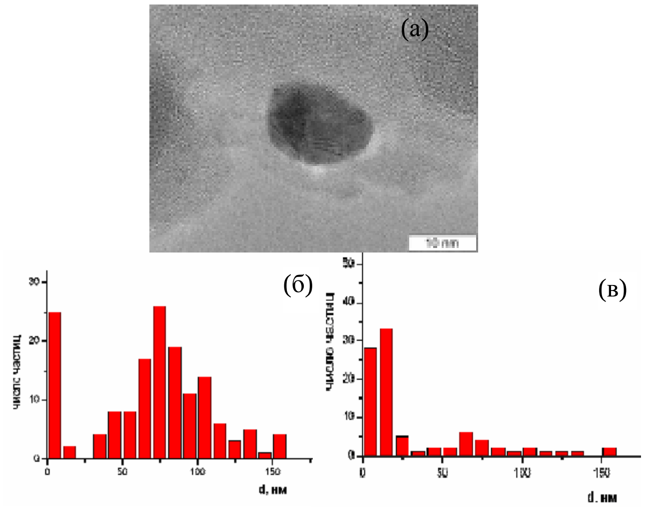


Рис. 2. Снимок ПЭМ (а) и распределение частиц серебра по размеру: после синтеза (б) и после активации (в).

Для всех образцов было проведено тестирование каталитической активности в реакции окисления СО в проточном реакторе. Время контакта составляло 0,015 сек, соотношение кислорода и СО в реакционной смеси –5:1. Температура увеличивалась от -10°С до 450°С с постоянной скоростью 10°С/мин.

Исследование показало, что образцы в начальном состоянии не проявляют низкотемпературной активности (рис. 3*а*). Низкотемпературное окисление СО начинается после их активации − последовательных обработок кислородом и водородом (Ox-Red) при 500 и 200°С, соответственно (рис. 3*б*). Такие обработки приводят к уменьшению размеров частиц серебра (рис. 2*в*).

Согласно данным РФЭС и ПЭМ, активный компонент катализаторов присутствует в виде металлического и ионного серебра. Активация Ox-Red приводит к изменению относительного содержания окисленной и восстановленной форм вследствие процессов диспергирования и сильного взаимодействия с поверхностью носителя. Предполагается, что для низкотемпературной активности необходимо присутствие серебра как в окисленном, так и в металлическом состоянии.

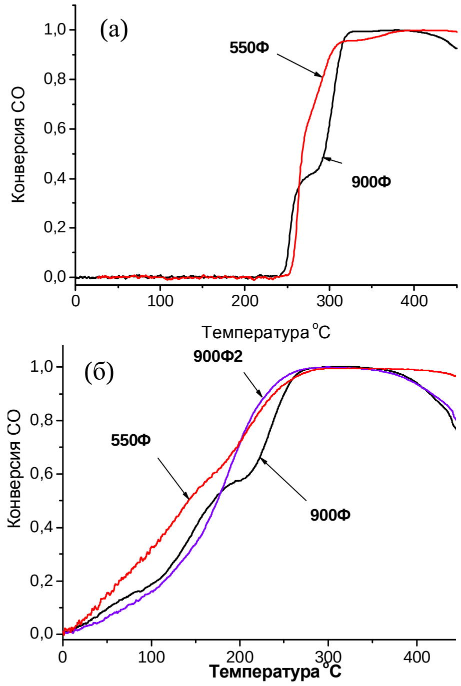


Рис. 3. Зависимости конверсии СО от температуры для образцов после их синтеза (а) и активации (б).

Однако, данные, приведенные на рис. 3б, однозначно указывают, что фактор количества введенного в матрицу вещества не определяет его каталитическую активность в указанном диапазоне концентраций. На рис. 4 приведены данные по каталитической активности для образца 900Ф в условиях изотермического эксперимента. Время контакта составляло 0,18 с, реакционная смесь содержала 100 ppm СО, 0,5 об.% O_2. При комнатной температуре величина конверсии оказалась равной 32%.

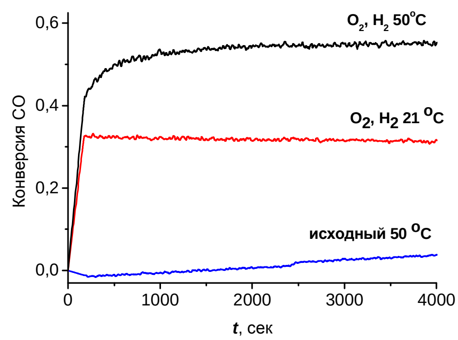


Рис. 4. Каталитическая активность образца 900Ф.

Наибольшую активность в низкотемпературной области показал образец композита с наибольшим содержанием силанольных групп (550Ф), что прямым образом указывает на их участие в формировании поверхности катализатора в ее каталитически активном состоянии. Для исследования влияния концентрации активного компонента было осуществлено введение дополнительного количества серебра в виде ионов в образец, отожженный при 900ºС, что позволило увеличить его содержание до 31% (образец 900Ф2).

Благодарности

Работа выполнена при поддержке программы УМНИК, государственный контракт № 9545р/14200.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Gardner S., Hoflund G., Upchurch B., Schryer D., Kielin E., Schryer J. Comparison of the performance characteristics of Pt/SnOx and Au/MnOx catalysts for low-temperature CO oxidation, J. Catalysis, vol. 129, pp. 114-120, 1991.

[2] Qu Z., Weixin H., Mojie C., Bao X. Restructuring and Redispersion of Silver on SiO2 under Oxidizing/Reducing Atmospheres and Its Activity toward CO Oxidation J. Phys. Chem. B, Vol. 109, pp. 15842-15848, 2005.

[3] Qu Z., Huang W., Zhou S., Zheng H., Liu X., Cheng M., Bao X. Enhancement of the catalytic performance of supported-metal catalysts by pretreatment of the support, J. Catalysis, vol. 234, pp. 33-36, 2005.

[4] Afanasev D.S., Yakovina O.A., Kuznetsova N.I., Lisitsyn A.S., High activity in CO oxidation of Ag nanoparticles supported on fumed silica, Catalysis Communications, vol. 22, pp. 43-47, 2012.

[5] Леонова Е.В., Мартынова Д.О., Изаак Т.И. Синтез и свойства пористых аэрогелей оксида кремния и нанокомпозитов на их основе, Известия ВУЗов. Физика, Т. 52, С. 64-67, 2009.

Синтез тонкопленочных наноразмерных биметаллических катализаторов на основе мезопористого TiO_2 для микроструктурированных реакторов

Охлопкова Л.Б.[1], Матус Е.В.[1], Исмагилов И.З.[1], Керженцев М.А.[1], Исмагилов З.Р.[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 5
[2]Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, 650000 Кемерово, Советский проспект, 18

matus@catalysis.ru

В настоящее время микроструктурированные реактора (микрореактора) получают широкое применение для решения задач тонкого органического синтеза [1]. В частности, для проведения каталитических реакций большой интерес представляют микрореактора, где катализатор нанесен в виде тонкого пористого покрытия на стенку микроканалов с диаметром 0.2-0.5 мм. Благодаря большому соотношению поверхность/объем (10000-50000 $м^2/м^3$) и высоким коэффициентам теплопереноса (20000 – 25000 $Вт/м^2К$) в микрореакторе эффективно реализуются процессы тепло- и массопереноса, обеспечивающие точное регулирование температуры и времени контакта в реакции. Это приводит к значительному снижению энергозатарат и повышению выхода целевых продуктов. Кроме того, следует отметить легкость масштабирования и экологическую безопасность микрореакторов.

Одной из важных задач при разработке микроканальных реакторов является создание каталитически активного покрытия с заданными свойствами (адгезионная прочность, толщина, пористость, термостабильность, устойчивость к компонентам реакционной смеси). Мезопористые оксидные материалы с регулярной системой пор, доступной для крупных органических молекул-реагентов, обеспечивают высокую удельную поверхность и служат матрицей для активного компонента каталитического покрытия. Для синтеза таких покрытий успешно используется золь-гель темплатный синтез в сочетании с самоорганизованной сборкой, индуцированной испарением растворителя (EISA) [2]. Регулирование текстурных характеристик покрытия достигается путем варьирования условий его синтеза (тип ПАВ, мольное соотношение реагентов, pH золя, относительная влажность, температура прокаливания).

Традиционно введение компонентов биметаллических катализаторов в матрицу носителя проводят методом последовательной или совместной пропитки растворами неорганических предшественников металлов. Однако селективность таких катализаторов не является оптимальной из-за формирования в составе катализатора как моно-, так и биметаллических частиц в широком интервале составов и размеров. Альтернативный путь, позволяющий преодолеть указанный недостаток, предполагает использование в качестве предшественников активного компонента полиядерных комплексов или золей биметаллических частиц [3].

Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей формирования и физико-химических свойств мезопористых $Pt-Sn/TiO_2$ материалов в виде покрытий на поверхности кварцевых пластин и капилляров. Проведено сопоставление свойств $Pt-Sn/TiO_2$

тонкопленочных нанокомпозитов и объёмных материалов (в виде порошка) аналогичного химического состава.

Экспериментальная часть

Тонкопленочные покрытия и порошки мезопористого TiO_2 получали золь-гель темплатным методом в сочетании с EISA. Мольное соотношение реагентов в TiO_2 золе составляло 1 $Ti(OiPr)_4$: 0.003-0.009 ПАВ Pluronic F 127 : 25-40 C_2H_5OH : 0.7-15 H_2O : 0.09-1.8 HNO_3. После стадии старения TiO_2 золя в течение 3-24 ч его наносили на поверхность пластин методом центрифугирования (spin-coating) при скорости вращения 1500 об/мин в течение 30 с при относительной влажности 70-80%. Синтез TiO_2 покрытия капилляра осуществляли путем нанесения золя на внутреннюю поверхность капилляра в динамическом режиме в токе аргона, со скоростью движения золя в капилляре 3.6 м/ч при 293 К. После стадии старения геля в течение 24 ч при относительной влажности 76% образцы прокаливали в муфельной печи в течение 2 ч в режиме ступенчатого подъема температуры до 693 К.

Биметаллические Pt-Sn карбонильные комплексы синтезировали по методике, описанной в работе [4], при вариации природы растворителя (этиловый спирт, ацетон, тетрагидрофуран) и концентрации металлов (0.5-10 мгPt/мл, 0.3-6 мгSn/мл). Введение Pt-Sn комплексов в TiO_2 покрытие пластин и капилляров, а также в TiO_2 в виде порошка, осуществляли методом адсорбции в течение 0.3-24 ч в токе CO с последующими стадиями промывания растворителем, сушки в CO и термообработки: 1) в вакууме при 463 К, давлении 13 мбар в течение 2 ч, или 2) на воздухе при 673 К в течение 2 ч, затем в токе 30% H_2/Ar при 673 К в течение 2 ч.

Pt-Sn/TiO_2 материалы исследованы комплексом физико-химических методов: ПЭМВР, СЭМ, РФА, N_2 адсорбция, РФЭС, ИК-спектроскопия адсорбированного CO.

Результаты и их обсуждение

Проведен синтез мезопористых TiO_2 материалов в виде покрытий ($S_{БЭТ}$=130 м^2/г, $d_{пор}$=3.2-5.4 нм, пористость 25-35%) и порошков ($S_{БЭТ}$=30-150 м^2/г, $d_{пор}$=3.5-13.6 нм, пористость 25-35%). Согласно данным N_2 адсорбции, как для TiO_2 покрытий стенок капилляра, так и для TiO_2 в виде порошков наблюдается изотерма IV типа с петлей H1 при относительном давлении p/p_o=0.5-0.9, что указывает на присутствие как первичной (поры внутри первичных частиц), так и текстурной (поры между первичными частицами) мезопористости. Толщина TiO_2 пленок на пластинах (150-250 нм) регулировалась составом и условиями старения золя, в то время как толщина TiO_2 покрытий стенок капилляров (200-2500 нм) – скоростью удаления золя из капилляра, кратностью нанесения и диаметром капилляра.

Исследовано влияние условий синтеза (pH золя, мольное соотношение реагентов, продолжительность старения и температура прокаливания) мезопористых TiO_2 материалов на их текстурные и кислотные свойства. Показано, что увеличение удельной поверхности и пористости TiO_2 образцов наблюдается при увеличении мольного соотношения ПАВ : Ti от 0.003 до 0.009, уменьшении H_2O : Ti от 2.6 до 0.7 или HNO_3 : Ti от 0.26 до 0.09, а также при уменьшении продолжительности старения геля или температуры прокаливания от 823 до 693 К. Полученные результаты хорошо описываются в рамках золь-гель механизма формирования мезопористого TiO_2 в присутствии ПАВ, включающего стадии гидролиза, конденсации, удаления темплата и кристаллизации.

Методом ИК-спектроскопия адсорбированного CO установлено, что концентрация бренстедовских кислотных центров увеличивается от 2.3 до 5.6 мкмоль/м^2, а концентрация льюисовских – от 3.9 до 7.4 мкмоль/м^2 при увеличении pH золя от 1.5 до 1.8. По данным РФА полученные образцы TiO_2 имеют структуру анатаза. Исследование влияния параметров синтеза на упорядоченность пористой структуры методом РФА в области малых углов показало, что для мезопористого TiO_2 в виде порошка упорядоченной структуры пор не наблюдается. Напротив, для TiO_2 в виде пленок определен состав золя, обеспечивающий формирования материала с локальным квазигексагональным порядком пор.

Определены оптимальные условия синтеза предшественников активного компонента - Pt-Sn карбонильных комплексов. Показано, что регулирование содержания металлов, среднего размера частиц и распределения частиц по размерам (РЧР) в Pt-Sn/TiO_2 материалах достигается, главным образом, путем вариации природы растворителя, концентрации металлов и продолжительности адсорбции ($t_{адс.}$), а регулирование электронного состояния металлов - путем изменения условий термообработки. Так, установлено, что для Pt-Sn/TiO_2 покрытия сокращение $t_{адс.}$ от 24 до 0.3 ч приводит к уменьшению среднего размера частиц от 2.3 до 1.8 нм, изменению РЧР от мономодального с максимумом при 2.3 нм к бимодальному с максимумами при 1 и 3 нм. При одинаковых условиях синтеза для Pt-Sn/TiO_2 материалов в виде покрытий, в отличие от порошков, наблюдается более высокое значение среднего размера частиц и более широкое РЧР.

Заключение

Разработаны тонкопленочные наноразмерные биметаллических катализаторы на основе мезопористого диоксида титана для применения в микрореакторах и изучены закономерности их формирования. Установлена взаимосвязь между условиями синтеза и физико-химическими свойствами Pt-Sn/TiO_2 материалов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность м.н.с. Ищенко А.В., к.х.н. Ушакову В.А., м.н.с. Литвак Г.С., Ефименко Т.Я., м.н.с. Кузнецову В.В., д.б.н. Ф.В. Тузикову за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (Интеграционный проект № 76) и РФФИ (проект №12-03-00722).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ребров Е.В. Применение микротехнологий для интенсификации промышленных процессов, *Химическая технология*, № 10, стр. 595–604, **2009**.

[2] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Yakutova A.M., Protasova L.N., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Rebrov E.V., Schouten J.C., Design of Pt-Sn catalysts on mesoporous titania films for microreactor application, *Catalysis Today*, vol. 147S, p. S81-S86, **2009**.

[3] Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Control of metal dispersion, chemical composition and texture of palladium-zinc catalysts on mesoporous titania, *International Review of Chemical Engineering*, vol. 4, p. 105-104, **2012**.

[4] Шитова Н.Б., Перфильев Ю.Д., Альт Л.Я., Савельева Г.Г., Взаимодействие полиядерного карбонила платины с хлоридом двухвалентного олова, *Журнал неорганической химии*, том 46, №3, стр. 438-443, **2001**.

Поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) катализаторов $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ низкотемпературного окисления CO

Мироненко[1] О.О., Гуляев[2] Р.В., Цырульников[1] П.Г., Боронин[2] А.И.

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

shishkina_oo@ihcp.oscsbras.ru

Катализаторы на основе палладия и оксида церия широко используются для изучения феномена низкотемпературного окисления CO (НТО CO). Причины такой широкой распространенности данных объектов исследования заключаются в относительной простоте их синтеза и возможности использования физических методов.

В качестве модельных систем используются катализаторы состава Pd/CeO_2, которые характеризуются температурой начала реакции $CO+O_2$ около 0^oC и достижением 50%-ной конверсии CO (T_{50}) при температуре близкой к комнатной. Наличие такой высокой активности обусловлено образованием уникальных окисленных состояний палладия, отличных от оксида PdO. Выполненные ранее методом РФЭС исследования катализаторов Pd/CeO_2, полученных методом пропитки, показали, что энергия связи уровня $Pd3d_{5/2}$ для данных катализаторов составляет 338 эВ [1]. В то же время соответствующие значения для наночастиц металла и оксида составляют 335 и 337 эВ и наблюдаются для неактивных в низкотемпературной области окисления CO (T <100^{o}C) катализаторов Pd/Al_2O_3 [2]. Такие уникальные ионные палладиевые состояния объясняются нами образованием твердого раствора замещения $Pd_xCe_{1-x}O_2$ на поверхностности и в субповерхностных слоях решетки CeO_2. Данный твердый раствор, по-видимому, служит как основа для формирования сложных центров, каталически активных при низких температурах.

Тем не менее, несмотря на высокую активность катализаторов Pd/CeO_2, они могут рассматриваться лишь, как удобные модельные объекты исследования по причине относительной дороговизны и отсутствия должной термической стабильности.

Нанесение оксида церия и палладия на γ-Al_2O_3 позволяет в какой-то степени увеличить термическую стабильность катализатора и снизить его стоимость, однако при этом низкотемпературная активность (НТА) таких катализаторов оказывается несколько ниже, чем чистых Pd/CeO_2. Поэтому актуальным становится вопрос выбора оптимальной методики синтеза катализаторов $Pd/CeO_2/Al_2O_3$, позволяющей увеличить стабильность и снизить содержание палладия при минимальных потерях в каталитической активности.

Одним из эффективных методов приготовления нанесённых катализаторов является поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) [3]. Метод ПСТ заключается в самораспространяющемся по слою гранулированного носителя или, например, стеклоткани беспламенном горении 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°С. 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 для получения требуемых физико-химических и каталитических свойств. При этом относительная экологическая безвредность, низкие энергетические затраты и технологичность процесса делают данный метод перспективным.

В работе рассматривается применение метода ПСТ для приготовления катализаторов $Pd/CeO_2/Al_2O_3$ и его сравнение с традиционно применяемыми в данной области методиками пропитки по влагоемкости с последующим долговременным прокалианием в муфеле.

Катализаторы, полученные методом ПСТ характеризуются меньшими температурами зажигания и полупревращения СО по сравнению с катализаторами, полученными методом пропитки при прочих одинаковых характеристиках (рис.1). Кроме того, необходимо отметить, что метод ПСТ является экспрессным и более простым в плане исполнения, чем метод пропитки по влагоемкости.

В докладе с использованием данных методов РФЭС, ПЭМВР проводится обсуждение причин более высокой активности катализаторов, приготовленных методом ПСТ.

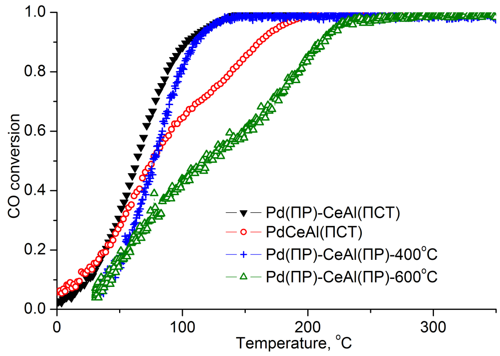


Рис. 1. Кривые ТПР $CO+O_2$ полученные для катализаторов НТО СО, на основе γ-Al_2O_3, приготовленных методами ПСТ и пропитки (ПР), с содержанием палладия 2% мольных и церия 8% мольных.

Цитируемая литература

[1] Boronin A.I., Slavinskaya E.M., Danilova I.G., Gulyaev R.V., Amosov Yu.I., Kuznetsov P.A., Polukhina I.A., Koscheev S.V., Zaikovskii V.I., Noskov A.S., Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation, *Catalysis Today*, vol. 144, no. 3-4, pp. 201-211, **2009**.

[2] Ivanova, A. S., Slavinskaya, E. M., Gulyaev, R. V., Zaikovskii, V. I., Stonkus, O. A., Danilova, I. G., Plyasova, L. M., Polukhina, I. A., Boronin, A. I., Metal-support interactions in Pt/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation, *Applied Catalysis B Environmental*, vol. 97, no. 1-2, pp. 57-71, **2010**.

[3] Mironenko O.O., Shitova N.B., Kotolevich Y.S., Sharafutdinov M.R., Struikhina N.O., Smirnova N.S., Kochubei D.I., Protasova O.V., Trenikhin M.V., Stonkus O.A., Zaikovskii V.I., Goncharov V.B., Tsyryulnikov P.G., Pd/Fiber Glass and Pd/5% γ-Al_2O_3/Fiber Glass Catalysts by Surface Self-Propagating Thermal Synthesis, *International Journal of Self- Propagating High-Temperature Synthesis*, vol. 21, no. 2, pp. 139-145, **2012**

Применение двойных комплексных солей для синтеза нанесенных биметаллических катализаторов

Потемкин Д.И.[1,2,4], Снытников П.В.[1,2,4], Бадмаев С.Д.[1,2,4], Собянин В.А.[1,2], Семитут Е.Ю.[1,3], Плюснин П.Е.[1,3], Шубин Ю.В.[3], Филатов Е.Ю.[1,3], Задесенец А.В.[1,3], Коренев С.В. [1,3]

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

potema@catalysis.ru

Одним из перспективных путей модификации активности и селективности, улучшения стабильности и снижения стоимости традиционных нанесенных катализаторов, таких как Pt/Al2O3, Au/CeO2, Rh/ZrO2 и др., является использование нанесенных наночастиц сплавов металлов. Существующие методы приготовления либо недостаточно селективны к образованию нанесенных наночастиц сплавов, либо основаны на достаточно сложных процедурах, включая разложение кластерных соединений и приготовление коллоидных растворов. Эффективным и простым методом получения нанесенных наночастиц сплавов является разложение двойных комплексных солей непосредственно на поверхности носителя. Двойные комплексные соли (ДКС) переходных металлов – соединения, содержащие в своем составе комплексный катион одного металла и комплексный анион другого металла – имеют ряд преимуществ в качестве предшественников наночастиц сплавов металлов:

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;

возможность регулирования фазового состава и морфологии наночастиц сплавов путем вариации условий разложения ДКС – температуры и атмосферы (окислительной, восстановительной или инертной).

В данной работе мы демонстрируем возможности предлагаемого подхода для получения биметаллических катализаторов с улучшенными свойствами для нескольких реакций.

Экспериментальная часть

Биметаллические катализаторы получали одностадийной (Pt-Co) или последовательной двухстадийной (Au-Cu и Rh-Co) пропиткой носителей (SiO_2, S_{BET} = 206 м^2/г; CeO_2, S_{BET} = 101 м^2/г; γ-Al_2O_3, S_{BET} = 290 м^2/г) водными растворами солей $[Co(H_2O)_6][Pt(NO_2)_4]$, $[Au(En)_2](NO_3)_3$ и $(NH_4)_2[Cu(Ox)_2]\cdot 2H_2O$, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и $Na_3[Rh(NO_2)_6]$, соответственно. Все образцы были восстановлены в токе 5% H_2 в Ar. Монометаллические катализаторы были получены по аналогичным методикам. Все катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ ВР, РФЭС и др.) и испытаны в условиях реакции избирательного окисления CO (Au-Cu и Pt-Co) и паровой конверсии этанола (Rh-Co).

Каталитические эксперименты проводили 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

Стехиометрия полученных нанесенных Au-Cu, Pt-Co и Rh-Co наночастиц была задана составом ДКС $[Au(En)_2]_2[Cu(Ox)_2]_3$, $[Co(NH_3)_6][Rh(NO_2)_6]$ и $[Co(H_2O)_6][Pt(NO_2)_4]$, соответственно, образовавшихся внутри пор носителей. Образование наночастиц двойных комплексных солей на поверхности носителей подтверждается наличием соответствующих рефлексов на дифрактограммах невосстановленных образцов. Восстановление катализаторов приводит к образованию нанесенных частиц сплавов (рис. 1-3).

5 мас.% Au-Cu/CeO_2 и 4 мас.% Pt-Co/Al_2O_3 катализаторы показали очень высокие активность и селективность в реакции избирательного окисления CO в присутствии водорода (рис. 4), обеспечивая высокую степень очистки от CO в значительно более широком температурном интервале, по сравнению с монометаллическими катализаторами.

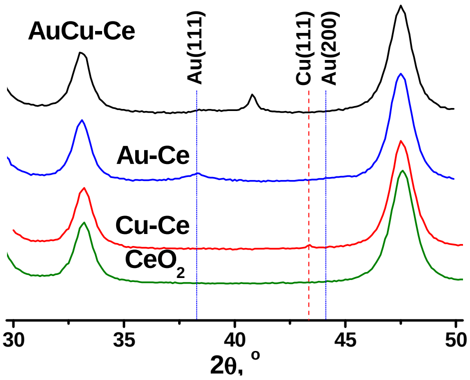


Рис. 1. Дифрактограммы 5 мас.% Au_2Cu_3/CeO_2, 3.4 мас.% Au/CeO_2 и 1.6 мас.% Cu/CeO_2 катализаторов.

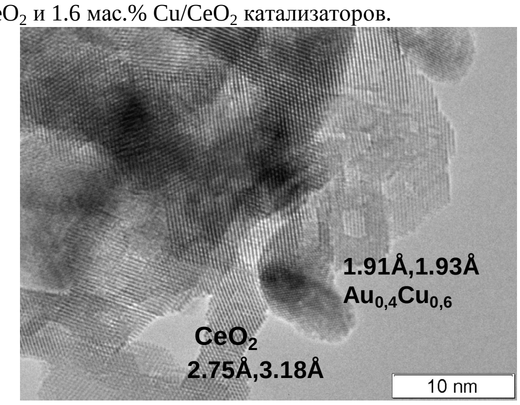


Рис. 2. Электронная микрофотография (ПЭМ РВ) 5 мас.% Au_2Cu_3/CeO_2 катализатора.

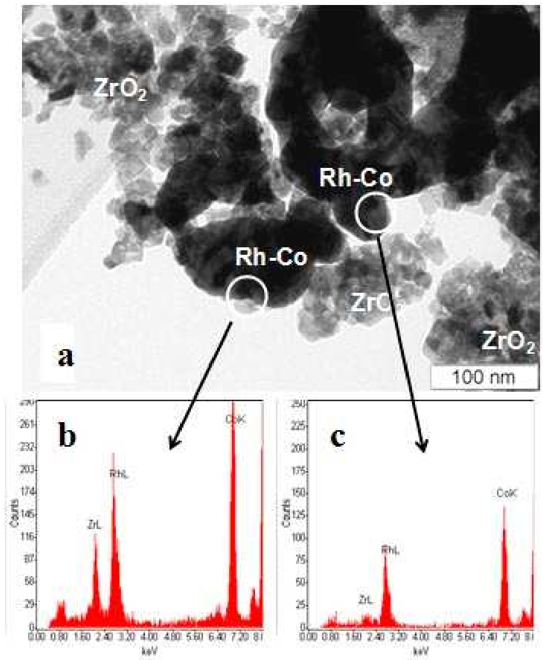


Рис. 3. a) Электронная микрофотография (ПЭМ) 1.6 мас.% Rh-Co/ZrO_2 катализатора; b), c) EDX спектры биметаллических Rh-Co наночастиц.

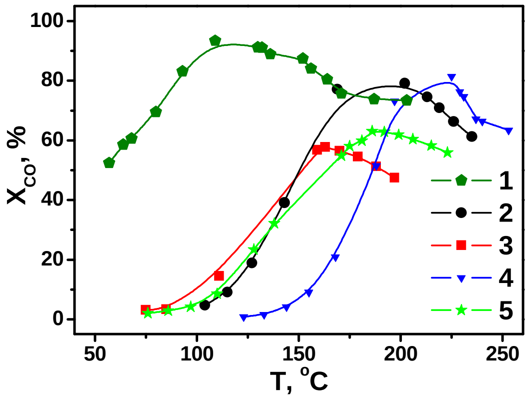


Рис. 4. Температурные зависимости конверсии CO на 4 мас.% Pt-Co/Al_2O_3 (1), 5 мас.% Au-Cu/CeO_2 (2), 3.4 мас.% Au/CeO_2 (3), 1.6 мас.% Cu/CeO_2 (4) катализаторах и механической смеси 3.4 мас.% Au/CeO_2 и 1.6 мас.% Cu/CeO_2 (5). Состав смеси (об.%): 1.0 CO, 0.6 O_2, 10 H_2O, 20 CO_2, 60 H_2 и He-баланс. WHSV: 260 000 $см^3г^{-1}ч^{-1}$.

Каталитические характеристики в реакции паровой конверсии этанола 1.6 мас.% Rh-Co/ZrO_2 и 2 мас.% Rh/ZrO_2 катализаторов были очень близки, в то время как содержание родия в биметаллическом образце было в два раза ниже.

Выводы

Таким образом, использование двойных комплексных солей позволяет достаточно просто и селективно получать высокоактивные нанесенные биметаллические катализаторы, в которых атомы различных металлов находятся в тесном контакте, преимущественно в виде наночастиц сплавов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ГК № 11.519.11.3021, выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Получение и исследование свойств наночастиц золота, на бескислородных и оксидных носителях

Стадниченко[1,2] А.И., Кибис[1] Л.С., Кощеев[1] С.В., Боронин[1,2] А.И.

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-кт академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

stad@catalysis.ru

До недавнего времени в окислительном катализе широко использовались металлы группы Iб – серебро и медь. Золото, которое является также металлом группы Iб, считалось каталитически инертным. Однако, публикации Харуты [1, 2] о высокой активности нанодисперсного золота в низкотемпературном окислении CO вызвали всплеск интереса к системам, содержащим золото в качестве активного компонента. На данный момент установлено, что золотые катализаторы высокоактивны не только в реакции дожигания CO, но и в ряде других каталитически важных реакций [3, 4]. При этом все исследования посвящены каталитическим системам, в которых золото нанесено на оксидный носитель. На данный момент надежно установлено, что максимальной каталитической активностью обладают наноразмерные частицы золота, нанесенные на оксиды металлов с переменной валентностью – TiO_2, Fe_2O_3, CeO_2 [5, 6]. Однако при этом вопрос влияния носителя на активность золотых нанокластеров практически не изучен.

Отсутствие интереса ранее, а также методологические трудности, объясняют крайне слабую изученность золотых катализаторов, в частности природы химической связи, структуры и состояния адсорбированного кислорода и реакционной способности кислородных форм, а также вопрос взаимодействия частиц золота с оксидным носителем. Все это не установлено, в первую очередь, из-за трудности эффективного применения современных спектральных методов анализа поверхности на основе электронной диагностики (таких как РФЭС, УФЭС, ДМЭ, ЭОС и других) к исследованию кислородных форм на высокодисперсных нанесенных катализаторах из-за низкой концентрации Au и из-за наложения спектральных линий от кислорода адсорбированного на золоте с интенсивными линиями от оксидных носителей.

Целью данной работы являлось получение золотых частиц, как металлических .так и окисленных, на поверхностях бескислородных и оксидных модельных носителей с целью изучения свойств данных частиц и установления электронной структуры форм кислорода, стабилизируемых на них.

Все эксперименты были выполнены в сверхвысоковакуумных условиях на электронном спектрометре VG ESCALAB HP, оснащенном Al анодом, камерой предварительной подготовки, позволяющей готовить модельные образцы, производить чистку поверхности, подвергать образцы воздействию различных газов и производить прогрев образцов. В качестве источника золота была использована проволока с чистотой 99,99%.

Нанесение золотых частиц производилось непосредственно в вакуумной камере спектрометра методами термического напыления и напыления с активацией высокочастотным разрядом. Для моделирования влияния типа носителя было использовано два типа подложек для нанесения золотых частиц – оксид тантала Ta_2O_5 и инертный безкислородный носитель на основе углерода. В ходе проведенных экспериментов не наблюдалось образования каких-либо примесей, кроме незначительных количеств углерода. Возможное восстановление золотых окисленных частиц специально контролировалось: в ходе проведения съемок РФЭ-спектров восстановления образцов не наблюдалось

В ходе проведенных экспериментов были подобраны оптимальные кислородсодержащие и бескислородные подложки, обладающие необходимой химической инертностью и термической стабильностью. Нанесение частиц золота размерами от 3-5 нанометров и более показало, что наночастицы золота способны адсорбировать молекулярные формы кислорода, характеризуемые энергией связи $E_{св}$(O1s)= 531-533 эВ.

Использование дополнительных методик активации кислорода позволило установить, что на поверхности наночастиц золота возможно также стабилизация двух форм кислорода, соответствующих поверхностному и объемному оксиду золота, характеризуемых энергиями связи $E_{св}$(O1s) = 529,6 и 530,5 эВ соответственно.

Для всех полученных частиц золота были исследованы их термическая стабильность, а также реакционная способность по отношению к CO. Монооксид углерода был выбран с одной стороны как наиболее универсальный зонд при исследовании окислительной способности модельных каталитических центров, с другой стороны как молекула полное окисление или селективное дожигание которой имеет огромный практический интерес. В результате экспериментов было показано, что оксидные формы кислорода на поверхности золотых частиц обладают высокой реакционной способностью уже при комнатной температуре. При этом было установлено, что по мере укрупнения размеров золотых частиц в кинетике взаимодействия с CO появляется период ингибирования реакции.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику, к.х.н. Зайковскому В.И. за исследование образцов методом ПЭМ.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ мол_а №12-03-31499.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *Journal of Catalysis*, vol. 115, pp. 301, **1989**.
[2] Haruta M., *Catal. Surveys of Japan*, vol. 1, pp. 61, **1997**.
[3] Haruta M., Daté M., *Applied Catalysis A: General*, vol. 222, pp. 427, **2001**.
[4] Saliba N., Parker D.H., Koel B.E., *Surface science*, vol. 410, pp. 270, **1998**.
[5] Boccuzzi F., Chiorino A., Manzoli M., Andreeva D., Tabakova T., Ilieva L., Iadakiev V., *Catalysis Today*, vol. 75, pp. 169, **2002**.
[6] Andreeva D., Idakiev V., Tabakova T., Andreev A., *J.Catal.*, vol. 158, pp. 354, **1996**.

Влияние природы предшественника активного компонента на свойства катализаторов $Pt/MgAlO_x$

Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Казаков М.О., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54

lusia_stepanova @ihcp.oscsbras.ru

Дегидрирование пропана – важный промышленный процесс, позволяющий получать сырьё для производства полипропилена. Т.к. единственным продуктом дегидрирования пропана является пропилен (без побочных продуктов), то интерес к этому процессу растёт с каждым днём.

В настоящее время перспективной каталитической системой является $Pt/MgAlO_x$, где в качестве предшественника носителя используется слоистый двойной гидроксид (СДГ). Его уникальность обусловлена особенностями строения. СДГ представляет собой соединение, состоящее из положительно заряженных слоёв, образованных ионами разновалентных металлов и гидроксид-ионами, а также подвижных анионов в межслоевом пространстве. Меняя природу и соотношение металлов в слоях, а также природу межслоевых анионов, можно изменять заряд слоёв, и, следовательно, кислотно-основные, структурные и текстурные характеристики получающегося носителя [1,2]. Т.о., свойства данного носителя легко регулировать даже в рамках одного элементного состава. Поэтому платиновые катализаторы с прокалённым СДГ в качестве носителя являются объектом интенсивных исследований.

Традиционно в качестве предшественника активного компонента используют платинохлористоводородную кислоту. Использование данного соединения приводит к ряду осложнений, связанных с уменьшением основности носителя за счет присутствия ионов хлора, а также возможностью частичного растворения носителя в условиях кислой среды пропиточного раствора. Недостатков подобного рода лишены карбонильные комплексы платины $[Pt(CO)_2]_{3n}^{2-}$, представляющие собой кластеры разной нуклеарности, меняющейся в зависимости от pH. Кроме того, использование органического, а не водного растворителя, исключает изменение текстурных свойств используемого носителя в процессе нанесения (предотвращает регидратацию и восстановление слоистой структуры) и позволяет использовать заранее сформированный носитель.

В данной работе для синтеза катализаторов в качестве предшественника активного компонента использовали как платинохлористоводородную кислоту, так и карбонильные комплексы платины. Целью было сравнение свойств катализаторов, полученных с использованием обоих предшественников.

Слоистые двойные гидроксиды синтезировали методом соосаждения [3]. В синтезе использовали нитраты магния и алюминия, а в качестве осадителя применяли смесь карбоната и гидроксида натрия. Прокаливанием при 600°С получали смешанные алюмомагниевые оксиды ($MgAlO_x$). Регидратацией последних получали «активированный» СДГ с преимущественно ОН-ионами в качестве межслоевых анионов (СДГ-ОН). Для нанесения предшественника активного компонента использовали как СДГ-ОН, так и $MgAlO_x$.

Карбонильные комплексы платины получали взаимодействием платинохлористоводородной кислоты с монооксидом углерода.

Было исследовано влияние pH на нуклеарность карбонильных комплексов. Увеличение pH способствует уменьшению атомов платины в кластере. Соответствующие переходы комплексов можно наблюдать по электронным спектрам, а также по окраске растворов: она изменяется от оливково-зелёной (n = 6) до гранатовой (n = 3) через ряд промежуточных цветов для n = 4 и n = 5 [4]. Электронные спектры растворов карбонильных комплексов платины, полученные в настоящей работе, согласуются с приведёнными в литературе.

Было установлено, что при адсорбции комплексов на носителях разной основности также происходит уменьшение нуклеарности. Так, адсорбция карбонилов платины на Al_2O_3 сопровождается образованием кластеров с 12 атомами платины (n = 4), а адсорбция на $MgAlO_x$ – с 9 атомами (n = 3). Т.о., размеры образующихся активных центров можно задавать ещё на стадии нанесения.

Были приготовлены катализаторы 0,3% $Pt/MgAlO_x$ и 0,3% $Pt(carb)/MgAlO_x$ с использованием в качестве предшественника активного компонента платинохлористоводородной кислоты и карбонильных комплексов платины, соответственно.

Для нанесения использовали карбонильный комплекс состава $[Pt(CO)_2]_{18}^{2-}$ (n=6). Данный комплекс был оливково-зелёного цвета, а в его электронном спектре присутствовали полосы, соответствующие n=6 (λ = 793 и 440 нм). Перед пропиткой карбонильным комплексом платины носитель предварительно вакуумировали. Наблюдалась быстрая (несколько минут) полная сорбция комплексов на смешанных алюмомагниевых оксидах. При этом раствор обесцвечивался, а носитель приобретал розовый оттенок. Это свидетельствует об уменьшении размеров адсорбированных комплексов до n=3, что было подтверждено методом электронной спектроскопии (λ = 561, 495 и 365 нм).

Реакцию дегидрирования пропана проводили в следующих условиях: $T_{р\text{-}ии}$ = 550°С, P = 1 атм., H_2/C_3H_8 = 0,25, МСПС = 4 г(C_3H_8)/(г-кат·ч).

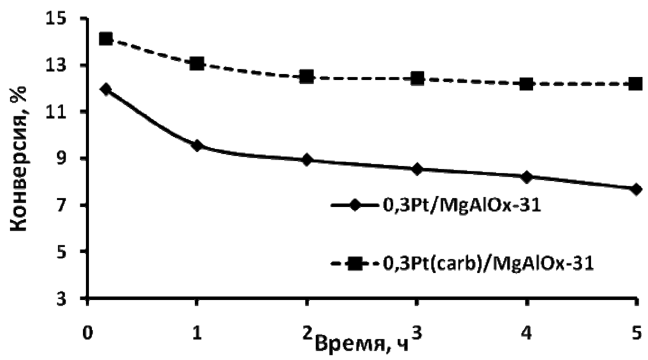


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана от времени реакции для катализаторов, приготовленных с использованием $[Pt(CO)_2]_{3n}^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ в качестве предшественника активного компонента, мольное соотношение Mg/Al в носителе равно 3.

различных предшественников активного компонента, различается вдвое.

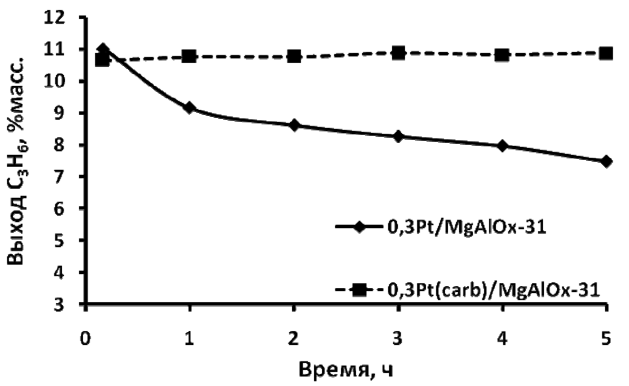


Рис. 2. Зависимость выхода пропилена от времени для катализаторов, приготовленных с использованием $[Pt(CO)_2]_{3n}^{2-}$ и $[PtCl_6]^{2-}$ в качестве предшественника активного компонента, мольное соотношение Mg/Al в носителе равно 3.

На Рис. 1, 2 приведены кривые зависимости конверсии пропана и выхода пропилена от времени для катализаторов 0,3% $Pt/MgAlO_x$ (предшественник активного компонента – платинохлористоводородная кислота) и 0,3% $Pt(carb)/MgAlO_x$ (предшественник активного компонента – карбонильные комплексы платины). Видно, что на образце 0,3%$Pt/MgAlO_x$ происходит заметное уменьшение как конверсии пропана, так и выхода пропилена после 1 часа работы катализатора. Напротив, образец 0,3% $Pt(carb)/MgAlO_x$ является и более стабильным, и более активным в реакции. Данный факт находит своё отражение в величинах степени дезактивации: для катализатора 0,3% $Pt/MgAlO_x$ она составляет 29%, а для образца 0,3% $Pt(carb)/MgAlO_x$ – 14% (степень дезактивации рассчитывали по формуле $(X_{нач} - X_{кон})/X_{нач} \cdot 100\%$). Таким образом, дезактивация катализаторов, приготовленных с использованием различных предшественников активного компонента, различается вдвое.

Таким образом, природа предшественника активного компонента оказывает существенное влияние на характеристики получающихся катализаторов. При одинаковом составе образцов 0,3% $Pt/MgAlO_x$ их каталитические свойства значительно различаются даже в мягких условиях проведения испытаний 550^{0}C в присутствии водорода. Основное различие заключается в увеличение степени превращения пропана и выхода пропилена, а также в значительном уменьшении степени дезактивации (в два раза) при использовании в качестве предшественника активного компонента карбонильных комплексов платины.

Цитируемая литература

[1] 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 (ДСГ). 2. Влияние природы межслоевого аниона алюмомагниевых слоистых гидроксидов на процесс закрепления платины и формирование Pt/MgAlOx, *Кинетика и катализ*, т. 52, №6, стр. 899-909, **2011**.

[2] Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Савельева Г.Г., Лихолобов В.А. Исследование влияния состава слоистых двойных гидроксидов на их кислотно-основные и анионообменные свойства, *XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии*. В 4Т. Т.2: тез. Докл.-Волгоград: ИУНЛ ВолГТУ, стр. 599, **2011.**

[3] Miyata S. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physic-chemical properties I: the systems Mg^{2+}-Al^{3+}-NO_3^-, Mg^{2+}-Al^{3+}-Cl^-, Mg^{2+}-Al^{3+}-ClO_4^-, Ni^{2+}-Al^{3+}-Cl^- and Zn^{2+}-Al^{3+}-Cl^-, *Clays and Clay Minerals*, vol. 23, no. 5, pp. 369-375, **1975.**

[4] Rabilloud F., Harb M., Ndome H., Archirel P. UV-visible absorbtion spectra of small platinum carbonyl complexes and particles: a density functional theory study, *The Journal of Phisycal Chemistry A*, vol. 114, pp. 6451-6462, **2010.**

Получение трис(циклопентадиенил) цирконий(тетраперфторфенил)бората

Федоров Д. П.[1,2], Чуркина В.Я.[1], Кнерельман Е.И.[1], Седов И.В.[1], Матковский П.Е.[1]

[1]Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., 142432 Черноголовка, пр. академика Семёнова 1
[2]Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1

isedov@icp.ac.ru, feodor1993@mail.ru

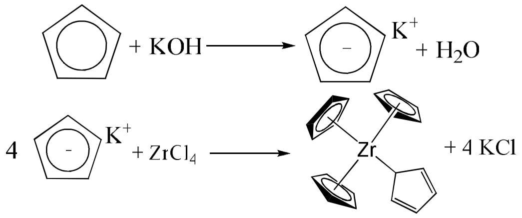
Полиэтилен является крупнотоннажным продуктом нефтепереработки [1]. Объем его мирового производства составляет более 80 млн. т. в год. Высокий спрос на ПЭ пластики обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, позволяющими применять их в качестве изоляционных материалов, высокопрочных материалов для трубопроводов, а также, благодаря отсутствию токсичности, в качестве упаковочных материалов [2].

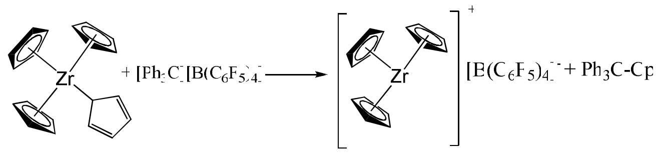
Одними из наиболее активных и производительных катализаторов, применяемых в настоящее время для получения различных марок ПЭ, являются металлоценовые катализаторы, представляющие собой комбинацию металлоценового производного переходного металла IV группы (Ti, Zr, Hf) и алюминийорганического соединения. Эти катализаторы позволяют получать широкий ассортимент марок ПЭ с возможностью гибкого регулирования их свойств.

На вновь создаваемых установках полимеризации этилена в России используются преимущественно импортные катализаторы, поэтому разработка эффективных отечественных каталитических систем составляет одно из важных направлений развития российской нефтепереработки.

В лаборатории нефтехимических процессов ИПХФ РАН разработан и запатентован ряд металлоценовых катализаторов на основе тетрациклопентадиенилциркония, являющихся перспективными для промышленного применения. Одним из дальнейших направлений нашей работы является синтез производных, позволяющих применять разработанные катализаторы без использования большого избытка труднодоступного активатора – полиметилалюмоксана (ПМАО). Поэтому одними из наиболее перспективных с точки зрения научного исследования и промышленного применения являются фторарильные соединения бора, в связи с их низкой себестоимости по сравнению с МАО.

В ходе данной работы была разработана методика трехстадийного синтеза и был получен образец нового соединения $[Cp_3Zr][B(C_6F_5)_4]$. Схема синтеза включает промежуточные стадии получения CpK [3] и Cp_4Zr:





Образец охарактеризовали методом ИК-спектроскопии. На основании полученных данных был сделан вывод о составе впервые полученного соединения. Было установлено, что в конечном продукте синтеза отсутствует σ-связанное циклопентадиенильное кольцо, которое характерно для Cp_4Zr – это подтверждает действительно происходящую реакцию обмена между Cp_4Zr и $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$, что позволяет говорить о стопроцентном взаимодействии исходных продуктов синтеза.

Полученное соединение будет протестировано в процессах полимеризации этилена и пропилена и описаны свойства получаемых полимеров. По результатам работы будут оптимизированы условия получения $[Cp_3Zr][B(C_6F_5)_4]$, что позволит оценить его экономическую эффективность в сравнении с известными каталитическими системами.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Отделения химии и наук о материалах РАН (программа ОХ-1).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Chum P. S. Olefin polymer technologies – History and recent progress at The Dow Chemical Company, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 8, pp. 797-819, **2008**.

[2] McLain V. C. Final report on the safety assessment of Polyethylene, *International Journal of Toxicology*, vol. 26, pp. 115-127, **2007**.

[3] А. П. Борисов, В. Д. Махаев, *Металлоорганическая химия*, т.2, №3, с. 680-683, **1989**.

Карбеновые комплексы рутения с *N*-хелатирующим лигандом

Щеглова Н.М., Колесник В.Д., Аширов Р.В.

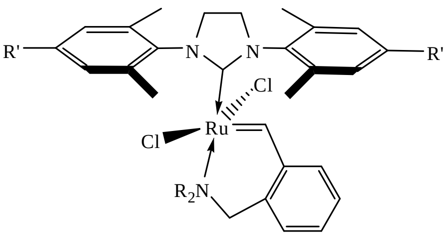
ООО «НИОСТ», 634067 Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270

Schnm@niost.ru

За прошедшие десятилетия метатезис стал широко использоваться в синтетической и полимерной химии как инструмент для создания новых соединений, олигомерных и полимерных веществ. Популярными катализаторами стали карбеновые комплексы рутения, к которым относятся хорошо известные комплексы Граббса первого [1] и второго поколения [2], Ховейды [3], Грелы [4] и др.

Данная работа посвящена синтезу карбеновых комплексов рутения с шестичленным *N*-хелатирующим фрагментом.

Комплексы 1a, 2b [5], 3a, 4a, 5b-7b (Рис. 1) синтезировали из катализаторов Граббса второго и третьего поколения обработкой их *орто*-винилбензилзамещенным амином в толуоле при температуре 75-80 °C. Комплексы выделяли фильтрованием из гексана с последующей промывкой осадка метанолом. В таблице 1 представлены значения выхода комплексов (табл. 1). Необходимо отметить, что комплекс 8b не удалось получить, вероятно, из-за стерических затруднений. Структуру полученных комплексов подтверждали спектрометрическими методами (ЯМР, ЖХ-МС).



R' = H (**a**); CH_3 (**b**).

NR_2 = NMe_2 (**1a**); NMe_2 (**2b**); NEt_2 (**3a**); $N(CH_2)O$ (**4a**); NPhMe (**5b**); $N(C_2H_4OH)_2$ (**6b**); $(CH_2)_5N$ (**7b**); NCy_2 (**8b**).

Рис. 1. Карбеновые комплексы рутения.

Каталитическую активность комплексов в реакциях метатезиса определяли, используя модельную реакцию метатезиса с закрытием цикла (RCM) диэтилдиаллилмалоната (**9**) [6]. RCM проводили при комнатной температуре в растворе хлористого метилена (концентрация 0,1 моль/л) при мольной концентрации катализатора 0,5 %. Конверсию **9** определяли с помощью газовой хроматографии. Как видно из таблицы 1 все синтезированные комплексы активны в реакции метатезиса, и их активность зависит от структуры *N*-хелатирующего лиганда.

Таблица 1. Выход комплексов 1a, 2b, 3a, 4a, 5b-8b и конверсия диэтилдиаллилмалоната (9) в реакции RCM в присутствии комплексов 1a, 2b, 3a, 4a, 5b-8b.

Комплекс	Выход, %	Конверсия 9, %	Комплекс	Выход, %	Конверсия 9, %
1a	75	13	5b	40	99
2b	76	13	6b	15	3
3a	60	40	7b	40	58
4a	53	58	8b	0	-

Цитируемая литература

[1] Schwab P., France M.B., Ziller J.W., and Grubbs R.H., A series of Well-Defined Metathesis Catalysts – Synthesis of $RuCl_2(=CHR')PR_3)_2$ and Its Reactins, Angew. *Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol. 34, №18, pp. 2039-2041, **1995**.

[2] Scholl M., Ding S., Lee C.W., and Grubbs R.H., Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts Coordinated with 1,3-Dimethyl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands, *Organic Letters*, Vol. 1, № 6, pp. 953-956, **1999**.

[3] Kingsbury J.S., Harrity J.P.A., Bonitatebus P.J., and Hoveyda A.H., A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, *Am.Chem.Soc.*, № 121, pp. 791-799, **1999**.

[4] Barbasiewicz M., Bieniek M., Michrowska A., Szadkowska A., Makal A., Wozniak K., and Grela K., Probing of the Ligand Anatomy: Effects of the Chelating Alkoxy Lagand Modifications on the Structure and Catalytic Activity of Ruthenium Carbene Complexxes, *Adv.Synth.Catal.*, Vol. 349, pp. 193-203, **2007**.

[5] Афанасьев В.В., Низовцев А.В., Долгина Т.М., Беспалова Н.Б., Рутениевый катализатор полимеризации дициклопентадиена и способ его получения, Пат. Ru2374269, опубликовано 27.11.2009, бюл. №33.

[6] Ritter T., Hejl A., Wenzel A.G., Funk T.W., and Grubbs R.H., A Standard System of Characterization for Olefin Metathesis Catalysts, *Organometallics*, Vol. 25, № 24, pp. 5740-5745, **2006**.

Исследование ванадийсодержащих катализаторов методом ЭПР

Асилова Г.М.

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Казахстан, 050010 Алматы, ул. Кунаева, 142

asilova1975 @mail.ru

Ванадийсодержащие катализаторы представляют важный класс гетерогенных катализаторов многих реакций селективного окисления углеводородов и других органических соединений. Интенсивно продолжаются исследования, направленные на получение сведений о химическом составе ванадийсодержащих катализаторов – их элементном, фазовом, поверхностном составе.

Методом ЭПР были исследованы катализаторы на основе V, Mo и TiO_2 различного состава, которые готовились путем смешивания растворов метаванадата и параванадата аммония и солей модифицирующих добавок с порошкообразным оксидом титана (анатазной структуры) в кислой среде с последующей сушкой при 383 К и прокаливанием при 673 К в течение 4 ч.

Все исследованные образцы давали сигнал ЭПР, который по значению среднего g-фактора (1.95) соответствует сигналу парамагитного иона V^{4+}. Известно, что активные ванадиевые катализаторы содержат в своем составе четырехвалентный ванадий. Содержание иона V^{4+} было рассчитано на основе сравнения относительной интенсивности сигналов g-фактора. Согласно литературе [1,2], сигнал с g-фактором-1.95 отнесен к иону V^{4+}. Анализ спектров ЭПР показывает, что введение в систему V_2O_5-TiO_2 оксида молибдена приводит к увеличению содержания ионов V^{4+}. Авторами работ [3, 4] отмечено, что содержание ионов V^{4+} зависит от модификаторов (хрома, вольфрама и молибдена) на ванадиевых катализаторах.

Дальнейшее модифицирование V_2O_5-MoO_3-TiO_2 катализатора оксидами W и Sb резко увеличивает содержание ионов V^{4+}. Наибольшее содержание ионов V^{4+} наблюдалось на катализаторе, модифицированном сурьмой. Образцы катализаторов были исследованы в реакции парциального окисления толуола до бензойной кислоты при температуре 673К, объемной скорости 15000$ч^{-1}$ и концентрации толуола в исходной смеси 14,45$г/м^3$. Как видно из рисунка 1, введение модификаторов в состав V_2O_5-MoO_3-TiO_2 катализатора увеличивает выход бензойной кислоты. Наибольший выход бензойной кислоты (70%) наблюдался на сурьмасодержащем катализаторе.

Таким образом, установлено, что наиболее перспективным катализатором для селективного окисления толуола до бензойной кислоты является сочетание V_2O_5-MoO_3-TiO_2 с модификатором Sb_2O_3, где введение модификатора приводит к увеличению содержания ионов ванадия V^{4+} и одновременному повышению выхода целевого продукта.

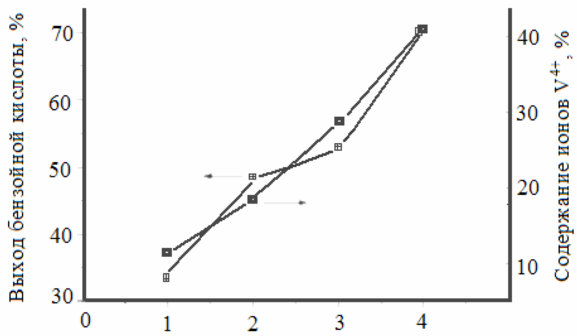


Рис. 1. Зависимость выхода бензойной кислоты от содержания ионов ванадияV^{4+}, %; по оси абсцисс 1 – V_2O_5-TiO_2; 2 – V_2O_5-MoO_3-TiO_2; 3 – V_2O_5-MoO_3-WO_3-TiO_2; 4 – V_2O_5-MoO_3-Sb_2O_3-TiO_2

Цитируемая литература

[1] Шашкин Д.П., Ширяев П.А., Кутырев М.Ю., Крылов О.В., Особенности влияния ионов ванадия на процесс формирования оксида молибдена в предреакционных условиях, *Кинетика и катализ*, т. 34, № 1, стр.341-346, **1993**.

[2] Тарасова Д.В.,Козлова Г.А., Яковлева Т.Н., Выходцева К.И., Аветисова А.К., Приготовление оксидного ванадий-фосфарного катализатора с использованием интеркалированных соединений, *Кинетика и катализ*, т. 40, № 2, стр.302-308, **1999**.

[3] Зенковец Г.А., Гаврилов В.Ю., Крюкова Г.Н., Цыбуля С.В., Пармон В.Н., Влияние условий термообработки оксидных молибдентитановых катализаторов на формирование пористой структуры, *Кинетика и катализ,* т. 43, № 4,стр. 621-627, **2002**.

[4] Кутырев М.Ю., Марголис Л.Я., и др. Модифицирование катализаторов окисления. ВИНИТИ. Итоги науки и техники, *Кинетика и катализ,* т. 23, стр. 94-97, **1990**.

Сравнительное исследование систем Pd/MOF-5 в жидкофазном гидрировании фенилацетилена

Афонина[1] Е.В., Исаева[1] В.И., Саид-Галиев[2] Э.Е., Козлова[1] Л.М., Кустов[1] Л.М.

[1]Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Ленинский проспект, 47
[2]Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28

AfoninaEV.msu@gmail.com

Металлоорганические каркасные структуры (MOFs) представляют собой пористые кристаллические координационные полимеры, образованные ионами металла и органическими лигандами.

К настоящему времени MOFs зарекомендовали себя, в первую очередь, как перспективные системы для хранения и разделения газов. Возможность целенаправленного варьирования органическими и неорганическими компонентами, которые образуют трехмерную решеточную структуру MOFs, делает их весьма привлекательными в качестве носителей для создания новых каталитических систем.

На сегодняшний день наиболее изученным представителем этого класса соединений является структура MOF-5 – трёхмерный координационный полимер на основе ионов Zn^{2+} и 1,4-бензолдикарбоксилатных лигандов, который был выбран нами в качестве носителя активного металла – палладия.

Целью настоящей работы является сравнение каталитических свойств систем Pd/MOF-5, приготовленных различными методами, с использованием в качестве предшественников активного металла $Pd(acac)_2$ и $Pd(CH_3COO)_2$. Введение палладия осуществлялось двумя способами: методом пропитки по влагоёмкости и сверкритической флюидной пропиткой.

Ранее в литературе не описывалось введение палладия способом пропитки носителя MOF-5 сверхкритическим диоксидом углерода (СК CO_2) с растворенными в нем молекулами предшественника металла. Флюид СК CO_2 обладает рядом существенных преимуществ перед жидкими растворителями. СК CO_2 не горюч, не воспламеняем, дешев, доступен, спонтанно испаряется из готового продукта при декомпрессии системы, при этом снимается проблема "остаточного растворителя". В этой среде практически нет поверхностного натяжения, поскольку нет фазовой границы, и поэтому она обладает абсолютной смачивающей способностью и отсутствием капиллярных эффектов. Благодаря этим свойствам СК CO_2 весьма эффективен для транспорта растворенных в нем функциональных добавок в поры полимерных матриц различной удельной поверхности и пористости [1].

Экспериментальная часть

Метод пропитки по влагоёмкости. Раствор $Pd(CH_3COO)_2$ (0,0042 г) или Pd ($Pd(acac)_2$) в хлороформе (0,58 мл) постепенно добавляют к образцу MOFs (0,200 г) и перемешивают в течение 30 мин в атмосфере аргона. Растворитель удаляют путем вакуумирования на водоструйном насосе в течение 2 ч при постоянном перемешивании (20°C). Далее систему $Pd(CH_3COO)_2$/MOF-5 вакуумируют на масляном насосе (~1 мм. рт. ст.) с получением образца 1%Pd/MOF-5 (4 ч, 150°C).

Флюидный синтез (ФС). В реактор с внутренним рабочим объемом 5 см^3 и мешалкой загружают MOF-5 (0,33 г), 0,0043 г $Pd(Acac)_2$. Реактор герметизируют, продувают потоком чистого сухого CO_2 и затем при перемешивании нагревают до 150°C. Сжатый CO_2 (99, 995 объемн.%) подают в реактор, создавая в нем давление 10,8 МПа в течение 10 часов при перемешивании. Далее полученную систему $Pd(acac)_2$/MOF-5 восстанавливают в токе водорода при 150°C в течение 4 ч и сушат на вакууме (~1 мм. рт. ст.) при 80°C 2ч.

Обсуждение результатов

В ходе эксперимента было приготовлено три каталитические системы. Содержание Pd составляет 1% от массы носителя. В таблице 1 представлены условия формирования полученных Pd-содержащих систем.

Таблица 1. Условия формирования полученных Pd-содержащих систем.

Катализатор	Источник Pd	Метод приготовления
I	$Pd(CH_3COO)_2$	Пропитка по влагоёмкости
II	$Pd(acac)_2$	
III	$Pd(acac)_2$	ФС

Метод ФС позволяет стабилизировать частицы активного металла преимущественно в полостях металлоорганической каркасной структуры, тогда как в результате использования метода пропитки по влагоёмкости, локализация частиц палладия происходит на поверхности носителя.

Полученные каталитические системы охарактеризованы физико-химическими методами (РФА, SEM, XAS и низкотемпературной адсорбцией азота).

Используемая в качестве носителя, металлоорганическая каркасная структура MOF-5 характеризуется равномерным распределением пор по размерам, что позволяет контролировать рост образующихся наночастиц металла. Например, на поверхности носителя MOF-5 (катализатор I) при использовании для нанесения ацетата палладия размер частиц металла составляет ~ 5,2 нм [2].

Активность приготовленных катализаторов была изучена в жидкофазном гидрировании фенилацетилена (рис. 1).

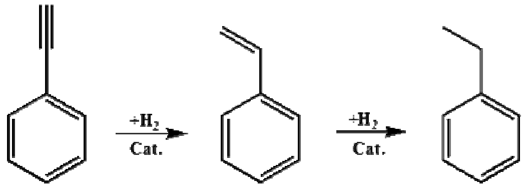


Рис. 1. Схема реакции гидрирования фенилацетилена.

Целевой продукт реакции – стирол, является исходным мономером для синтеза полистирола и каучуков.

Результаты проведения экспериментов по гидрированию представлены в таблице 2.

Таблица 1. Результаты экспериментов по гидрированию.

Катализатор	Скорость гидрирования, моль/(моль·мин)		Селективность по целевому продукту (конверсия), %
	W_1	W_2	
I	13,7	97,8	87,5 (97,5)
II	44,6	16,4	84,5 (98)
III	6,2	0,1	84 (97,5)

Наибольшую селективность показывает катализатор I, приготовленный из ацетата палладия. При сравнении катализаторов II и III видно, что метод нанесения активного металла не влияет на селективность процесса.

Наибольшую скорость гидрирования фенилацетилена показывает катализатор II, приготовленный методом пропитки по влагоёмкости из $Pd(acac)_2$. При использовании СК CO_2, в синтезе катализатора, скорость гидрирования фенилацетилена существенно падает, возможно из-за снижения доступа к активным центрам.

При рассмотрении второй стадии реакции (гидрирование стирола), наблюдается зависимость её скорости от использования того или иного источника металла. Так, при использовании ацетата палладия скорость второй стадии возрастает в 7,5 раз, напротив, с ацетилацетонатом скорость гидрирования снижается. Причём, на катализаторе III гидрирование стирола в этилбензол полностью останавливается после полного превращения тройной связи.

Полученные результаты показывают, что использование флюидного синтеза для приготовления каталитических систем на основе металлоорганических координационных полимеров, является весьма перспективным методом.

Заключение

Таким образом, впервые были получены Pd-содержащие катализаторы на основе MOF-5, приготовленные флюидным синтезом в сверхкритическом CO_2. Показано влияние источника палладия на активность и селективность Pd/MOF-5 систем в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена. Активность катализаторов существенно зависит от метода приготовления каталитических систем.

Цитируемая литература

[1] Beckman E.J, Supercritical and near-critical CO_2 in green chemical synthesis and processing, *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 28, pp. 121-191, **2004**

[2] Isaeva V.I., Tkachenko O.P., Afonina, E.V., Kozlova L.M., Kapustin G.I., Grünert W., Solov’eva S.E., Antipin I.S., Kustov L.M., 2-Butyne-1,4-diol hydrogenation over palladium supported on Zn^{2+}-based – MOF and host–guest MOF/calix[4]arene materials, *Microporous and Mesoporous Materials*, http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.030.

Изменения микроструктуры сложных оксидов со структурой перовскита $La_{1-x}Ca_xMO_3$ (M = Mn, Fe, Co) после участия в реакции окисления CH_4

Герасимов Е.Ю.[1], ЦыбуляС.В.[1,2], Куликовская Н.А.[1], Исупова Л.А.[1]

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

e-mail:gerasimov@catalysis.ru

Твердые растворы состава $La_{1-x}Ca_xMO_{3-\delta}$ (M=Fe, Mn, Co) со структурой типа перовскита широко известны благодаря своим экстраординарным магнитным и электронным свойствам. Увеличение содержания Ca^{2+} повышает подвижность анионов O^{2-} в системе, что положительно влияет на каталитическую активность образцов, но снижает их термическую и структурную стабильность. В определенных условиях это может приводить к сегрегации кислородных вакансий, а в некоторых случаях к распаду твердых растворов, приводящих как к полному расслоению твердых растворов, так и к образованию гетерогенных систем перовскит – оксид. Процесс частичного расслоения может существенно влиять на функциональные свойства катализаторов, как увеличивая их каталитическую способность, так и полностью их дезактивируя.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей изменения микроструктуры перовскитоподобных оксидов состава $La_{1-x}Ca_xMO_3$ (M = Mn, Fe, Co) методами РФА и ПЭМВР после проведения каталитической реакции окисления CH_4.

Образцы были синтезированы методом полимерно-солевых композиций (метод Pechini). По данным РФА, образцы являлись однофазными твердыми растворами, относящимися к структурному типу перовскита, в диапазоне $0\leq x\leq 1$ для $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ и $0\leq x\leq 0.7$ для $La_{1-x}Ca_xFeO_3$, $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ $0\leq x\leq 0.4$

По данным ПЭМВР при $x\geq 0.2$ в системе $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ на поверхности перовскитной фазы присутствуют наночастицы α-Fe_2O_3 (размером около 5 нм.). Выделение этих частиц можно объяснить спецификой метода синтеза образцов: поскольку в процессе приготовления образцы находятся в восстановительных условиях. При $x\geq 0.4$, методом ПЭМВР зафиксировано наличие планарных дефектов в плоскостях (101), представляющих собой включение фрагмента браунмиллеритной структуры в перовскитную матрицу.

По данным ПЭМВР после участия образцов в каталитической реакции, а также при прокаливании в вакууме на поверхности образцов $La_{1-x}Ca_xMO_{3\pm\delta}$ (M=Mn, Fe) появляются наночастицы оксидов β-Mn_3O_4 для $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm\delta}$ ($x\geq 0.5$) и α-Fe_2O_3 для $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ ($x\geq 0$), соответственно. Кроме того, в плоскостях (101) зафиксировано наличие планарных дефектов для $La_{1-x}Ca_xMnO_{3\pm\delta}$ ($x\geq 0.5$) и для $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ ($x\geq 0.2$). Нагрев на воздухе исходных образцов до тех же температур не приводил к микроструктурным изменениям.

Участие образцов серии $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ в каталитической реакции окисления метана приводит к частичному расслоению твердых растворов с образованием фаз перовскита дефектной структуры, CaO, Co_3O_4. В образце $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ в плоскостях (101) присутствуют планарные дефекты, однако количество дефектных блоков меньше, чем в аналогичных по содержанию Ca, образцах марганец- и железосодержащих сериях.

Таким образом, участие образцов в реакциях окисления приводит к частичному расслоению $La_{1-x}Ca_xMO_3$ (M = Mn, Fe, Co) твердых растворов. Характерной особенностью является формирование наногетерогенных состояний на поверхности образцов, а также образование планарных дефектов в плоскостях (101).

Благодарности

Работа поддержана Федеральной целевой программой “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009-2012 гг и грантом РФФИ №12-03-31733.

Изучение закономерностей формирования активного компонента катализатора 0.5% Pt/графит для процесса получения гидроксиламинсульфата жидкофазным гидрированием NO в растворе серной кислоты

Бобрин В.А.[1], Бобровская А.Н.[1], СимоновП.А.[1,2], Романенко А.В.[1]

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

val.bobrin@yandex.ru

Жидкофазное гидрирование NO в растворах H_2SO_4 является одним из промышленных способов синтеза гидроксиламинсульфата (ГАС) [1]. Катализатором является платина, нанесенная на графит осаждением муравьиной кислотой [2]. Одним из факторов, влияющих на активность и селективность катализаторов, может быть различное состояние активного компонента, зависящее от условий синтеза катализатора. Однако в научной литературе довольно скудно представлена информация об особенностях физико-химического состояния катализаторов 0.5% Pt/графит, используемых в гидрировании NO, не раскрыта природа физико-химических процессов, приводящих к образованию и последующему росту зародышей платины на поверхности углеродных носителей. Детальное прояснение этих вопросов, без сомнений, в дальнейшем позволило бы понять закономерности формирования и структуру активного центра для превращения NO в гидроксиламин и способствовать целевому созданию высокоэффективных катализаторов с требуемой активностью и селективностью.

С целью изучения закономерностей формирования активного компонента катализатора 0.5% Pt/графит была приготовлена и изучена методами РФА (рентгенофазовый анализ), ПЭМ (просвечивающая электронная микроскопия), РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) серия лабораторных образцов при вариации условий нанесения платины. Нанесение платины проводили из раствора кислоты H_2PtCl_6. Раствор платины в воде или в “царской водке“ ($3HCl+HNO_3$) приливали к суспензии углеродного носителя (обычно использовали графит). Суспензию нагревали до 80-100°C, корректировали pH (обычно до pH 5-7) действием карбоната и ацетата натрия, и проводили двухступенчатое восстановление Pt^{4+} – вначале до Pt^{2+} при помощи $Na_2S_2O_4$, а затем до Pt^0 действием муравьиной кислоты HCOOH.

Из экспериментальных результатов следует, что предварительная обработка графита смесью хлорной и азотной кислот ($3HCl+HNO_3$), промежуточное восстановление Pt^{4+} до Pt^{2+} дитионитом натрия, увеличение времени старения реакционной суспензии после введения дитионит-иона, уменьшение температуры осаждения платины HCOOH приводят к увеличению дисперсности частиц нанесенной платины, что, в свою очередь, приводит к возрастанию селективности катализатора по ГАС. Обнаружено, что введение избытка $Na_2S_2O_4$ сверх его стехиометрического количества, необходимого для перевода Pt^{4+} в Pt^{2+}, не оказывает заметного влияния на морфологию частиц нанесённого металла и их распределение по размерам, тогда как его недостаток приводит к увеличению количества и размеров агрегатов из кристаллитов платины. С помощью метода РФЭС раскрыта химическая природа процессов, протекающих при синтезе катализаторов 0.5% Pt/графит. Предложен возможный механизм формирования активного компонента катализатора, удовлетворяющий экспериментальным данным.

Благодарности

Авторы выражают благодарности к.х.н. Квон Рэн Илу, к.ф.-м.н. Черепановой С.В., д.х.н. Зайковскому В.И. за проведение исследований катализаторов методами РФЭС, РФА, ПЭМ.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Tauszik G.R., Crocetta P. Production of hydroxylamine from nitrogen oxide: a short review, *Applied Catalysis*, vol. 17, pp. 1-21, **1985**.
[2] Pat. 3,060,133 United States. Production and regeneration of platinum carrier catalysts for the synthesis of hydroxylamine from nitric oxide and hydrogen, Jockers. K, Meier H.: Ludwigshafen (Rhine), Gartenstadt (Fed. Rep. of Germany), 23.10.62, Appl. No.: 20,020, 5p.

Золь-гель синтез пористых носителей для серебросодержащих катализаторов

Горбунова А.С., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В.

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

Nura-du@mail.ru

Золь-гель технология позволяет получать как монолитные материалы, пленки, так и высокодисперсные порошки, обладающие заданной пористой структурой. Такие материалы находят широкое применение в качестве носителей для гетерогенных катализаторов. При этом свойствами, которыми они должны обладать, являются:

- развитая удельная поверхность;
- пористость;
- прочность;
- стабилизирующая способность по отношению к активным компонентам и модифицирующим добавкам.

Также важным для носителей является отсутствие микропористости, которое может быть причиной инкапсуляции активного компонента, углеотложения, выступать в качестве центров кристаллизации систем, приводящей к потере каталитических свойств. Одной из основных структурных характеристик для носителя является наличие мезопористости, принимающей участие в транспорте реагентов в условиях каталитического процесса.

Таким образом, синтез материалов, обладающих заданными характеристиками пористости, а так же исследование закономерностей формирования пористого пространства на всех стадиях синтеза является актуальной задачей.

В настоящей работе проведено изучение свойств силикагелей и силикатно-фосфатных материалов, полученных золь-гель методом, в зависимости от условий проведения синтеза. Для силикагелей проведено исследование влияния присутствия порообразователя и условий аммиачной обработки на величину удельной поверхности и распределение пор по размерам. Для силикатно-фосфатных носителей изучалось влияние соотношения тетраэтоксисилан/H_2O в реакционной смеси на стадии синтеза на их структурные характеристики.

Силикагели получали золь-гель методом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) в качестве источника SiO_2, азотной кислоты в качестве катализатора, полиэтиленгликоля (ПЭГ. ММР = 35000) в качестве порообразователя. Силикатно-фосфатные носители получали с использованием фосфорной кислоты в качестве катализатора и второго компонента. Созревание гелей проводилось в течение трёх суток при 50^{o}C, затем образцы сушились при 100^{o}C и прокаливались при 500^{o}C.

Изучение структуры пористых носителей проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота. Для определения величины удельной поверхности использовался многоточечный метод BET, распределения пор по размерам – BJH, для оценки микропористости – метод t-plot.

Показано, что синтезированные в кислой среде силикагели обладают развитым микропористым пространством; проведение гидротермальной обработки силикагеля в присутствии аммиака приводит к перераспределению пор по размерам, при этом наблюдается исчезновение микропор и увеличение доли мезопор (Рис. 1).

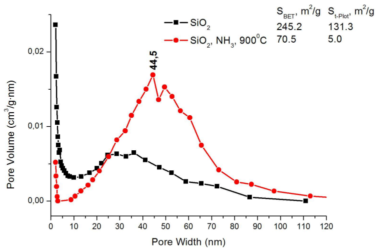


Рис. 1. Распределение пор по размерам, удельная поверхность и удельная поверхность микропор для исходного силикагеля и силикагеля, подверженного гидротермальной обработке в аммиаке.

При синтезе силикатно-фосфатных материалов соотношение ТЭОС/H_2O влияет на пористую структуру и прочностные характеристики: изменение этого отношения от 1/4 до 1/12 приводит к увеличению величины удельной поверхности и повышению доли мезопор в структуре синтезированных материалах. Наибольшие прочностные характеристики показал образец с соотношением ТЭОС:H_2O = 1:8.

Таким образом, показана возможность синтеза мезопористых силикатных и силикатно-фосфатных материалов, обладающих высокой прочностью. На основе синтезированных носителей получены серебросодержащие каталитические системы селективного окисления спиртов.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Влияние реакционных условий на поверхностную проводимость Pd/CeO_2 катализаторов

Гуляев Р.В.

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

gulyaev@catalysis.ru

Катализаторы Pd/CeO_2 являются центральными объектами исследования сотен научных работ, выполненых за последние годы в области гетерогенного катализа. Такой интерес к данным каталитическим системам обусловлен набором их интересных свойств. Во-первых, данные катализаторы проявляют исключительно высокую активность в ряде реакций полного окисления (окисление CO, метана, пропана и т.д.). Кроме этого, такие катализаторы являются достаточно термически стабильными и устойчивыми к действию реакционной среды. Так же стоит отметить воспроизводимость и относительную простоту приготовления данных каталитических систем.

Такое уникальное сочетание характеристик данных катализаторов является следствием образования ионных состояний палладия при нанесении его на оксид церия. В отличие от оксидов алюминия, кремния и остальных дальтонидов, на которых образцются наночастицы PdO или металлического палладия, нанесение палладия на CeO_2 приводит к его внедрению в структуру последнего с образованием твердых растворов $Pd^{2+}{}_xCe_{1-x}O_2$. Данные твердые растворы служат как основа для формирования каталитических активных центров. Таким образом, можно сказать, что активным компонентом в таких катализаторах выступают не одтельные частицы Pd или PdO, а вся поверхность катализатора.

Воздействие CO, водорода, и кислорода приводит к обратимому восстановлению поверхности катализатора, что выражается в виде соответственно роста и уменьшения концентрации восстановленых палладиевых центров и ионов Ce^{3+} [1]. При этом, изначальное соотношение между различными палладиевыми состояниями на поверхности катализатора сильно влияет на его каталитическое поведение.

Кроме изменения зарядовых состояний элементов поверхности сильно меняется ее проводимость в зависимости от реакционных условий. Воздействие CO уже при комнатной температуре переводит поверхность из диэлектрического в проводящее состояние. При этом последующее воздействие кислорода при 90^{o}C приводит к полному обращению состояния поверхности, т.е., к исчезновению проводимости. Такой эффект является полностью обратимым при многократном поочередном воздействии на катализатор CO и кислорода.

Обнаруженные свойства данных катализаторов – отклик проводимости на наличие того или иного газа – позволяют в перспективе использовать такие системы в качестве рабочего тела газочувствительных сенсоров. Интересен тот факт, что катализатор способен изменять поверхностную проводимость при воздействии CO уже при комнатной температуре, а это подразумевает возможное создание сенсоров CO, не потребляющих энергии в режиме ожидания.

В работе, с использлванием метода РФЭС в режимах *in situ* и *ex situ*, проводится сопоставление эффектов влияния различных газов (CO, H_2, O_2) на проводимость катализатора. Проводится подробное обсуждение полученных результатов и анализ перспектив дальнейших исследований и возможного применения данных систем в качестве каталитических газочувствительных сенсоров.

Цитируемая литература

[1] Gulyaev R. V., Stadnichenko A. I., Slavinskaya E. M., Ivanova A. S., Koscheev S. V., Boronin A. I., In-situ preparation and investigation of Pd/CeO_2 catalysts for low-temperature oxidation of CO, *Applied catalysis A*, vol. 439-440, pp. 41-50, **2012.**

Формирование структуры силикатно-фосфатных материалов, полученных по золь-гель методу

Епифанова А.А., Черепанова Е.И., Магаев О.В., Водянкина О.В.

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

epiphanovaaa@mail.ru

Золь-гель метод позволяет проводить синтез силикатных материалов, обладающих свойствами, которые нельзя получить, используя другие способы синтеза. Так, например, золь-гель синтез позволяет равномерно распределить все компоненты системы на стадии формирования геля, регулировать пористость и удельную поверхность материалов. Свойства материалов на основе диоксида кремния, полученного золь-гель методом, могут варьироваться в широком диапазоне путем введения добавок. Использование добавок на основе фосфатов позволяет модифицировать свойства диоксида кремния. Такие силикатно-фосфатные материалы применяются в качестве топливных элементов, суперконденсаторов, сенсоров, высокоэффективных катализаторов, адсорбентов и др.

Экспериментальная часть

Исследованные материалы были получены по методу золь-гель, в качестве исходных реагентов использован тетраэтоксисилан (ТЭОС), H_3PO_4 как фосфат-содержащий компонент, в качестве растворителя – C_2H_5OH, катализатор гидролиза – HNO_3. Полученные силикатно-фосфатные материалы были исследованы комплексом физико-химических методов: на стадии золя (вискозиметрия, МУРР, ЯМР в жидкой фазе на ядрах ^{29}Si и ^{31}P) и геля (ИК-, ЯМР-спектроскопия, измерение удельной поверхности и пористости, ПЭМ, РФА, ТГА и др.).

Результаты

При исследовании кинетики процесса формирования систем было показано, что кинетические кривые изменения вязкости носят сложный немонотонный характер: наблюдается возрастание и падение вязкости во времени, что связано с процессами зародышеобразования и конформационными изменениями в структуре частиц дисперсной фазы [1]. Методом МУРР показано, что одновременно происходит изменение размеров частиц дисперсной фазы и изменение скорости увеличения размеров зародышей [2].

Сравнение двух использованных катализаторов гидролиза ТЭОС (фосфорной кислоты и смеси азотной и фосфорной кислот) показало, что при использовании слабой кислоты в качестве катализатора гидролиза гелеобразование происходит быстрее, чем для систем, содержащих смесь сильной и слабой кислот. Анализ продуктов реакции гидролиза ТЭОС исследовали методом ЯМР в жидкой фазе, т. к. в ЯМР-спектрах на ядре ^{29}Si сложно интерпретировать образование связей Si-O-P на стадии золя, то было выполнено ЯМР-спектроскопическое исследование на ядре ^{31}P. Согласно ЯМР-спектрам на ядре ^{31}P в образцах, помимо пика при 0 ppm, относящегося к H_3PO_4, присутствует пик при -11 ppm, который относится к образованию мостиковой связи P-O-P и/или P-O-Si. Интенсивность этого пика отличается для 2-х сравниваемых систем: для золя, содержащего только H_3PO_4, интенсивность пика при -11 ppm существенно выше, что позволяет провести количественный расчет изменений концентрации H_3PO_4 во времени по мере образования дисперсной фазы в золе с использованием внешнего стандарта – трибутилфосфата. Показано, что для образца, содержащего только H_3PO_4, происходит уменьшение суммы площадей пиков при 0 и -11 ppm на 3–5 %, что пропорционально уменьшению количества фосфора в дисперсионной среде в ходе синтеза.

Дальнейшее исследование просушенных гелей методом ИК-спектроскопии свидетельствует о том, что для систем, полученных в присутствии сильной кислоты в качестве катализатора гидролиза (смесь HNO_3 и H_3PO_4), встраивание фосфата в силикатную структуру не происходит, ортофосфорная кислота распределяется в пористом пространстве матрицы. При использовании ортофосфорной кислоты в качестве катализатора гидролиза и второго компонента системы выявлено, что происходит образование большого количества связей Si-O-P, т.е. H_3PO_4 взаимодействует с кремниевой кислотой на стадии синтеза, формируется плотный силикатно-фосфатный материал.

Формирование пористой структуры в SiO_2-P_2O_5 системах, полученных в присутствии смеси HNO_3 и H_3PO_4, исследовано в зависимости от количества второго компонента на стадии формирования геля и после ряда термообработок. Причем анализ пористой структуры проводили как для свежеприготовленных образцов, так и после удаления второго компонента путем промывания дистиллированной водой. Показано, что в свежесформированных гелях второй компонент практически не связан с основной структурой силикатного каркаса и играет роль порообразующего агента. При последующей термообработке происходит укрупнение мезопор (~8 – 10 нм) до 60 – 100 нм, сопровождающееся образование химических связей Si-O-P, т. е. происходит частичное встраивание фосфата в структуру силикатного геля [3].

Анализ морфологии и структуры методами ПЭМ и РЭМ подтвердили, что полученные материалы представляют собой открытопористую матрицу с порами от 10 до 100 нм, свободное пространство которой заполнено фосфатным компонентом. При высокотемпературной обработке часть второго компонента формирует полифосфатную структуру, распределенную, главным образом, в мезопористом пространстве силикатной матрицы с частичным выходом его на поверхность.

Заключение

Таким образом, свойства силикатно-фосфатных материалов зависят от структуры и распределения компонентов в системе, которые задаются на стадии золь-гель синтеза путем варьирования состава реакционной смеси и условий термообработки. Одним из основных условий формирования силикатно-фосфатного материала, обладающего проводимостью (протонной и катионселективной относительно ^{1}s металлов) является наличие сильной кислоты, как катализатора гидролиза на стадии синтеза материала. Формирование пористой структуры материала в присутствии смеси кислот (HNO_3 и H_3PO_4) в качестве катализатора гидролиза отличается от формирования пористой структуры, когда катализатором гидролиза выступает фосфорная кислота: только в случае применения смеси кислот (HNO_3 и H_3PO_4) фосфорная кислота, введенная в количестве более 20 мас. % в пересчете на P_2O_5, выступает в роли порообразователя, что позволяет получать материалы, обладающие мезопористой структурой. Такие материалы используются как протонпроводящие мембраны и носители для катализаторов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.б.н. Тузикову Ф.В. и к.х.н. Ларичеву Ю.В. за помощь при выполнении экспериментов по методу МУРР, а также к.х.н. Огородникову В.Д. за помощь при выполнении экспериментов по методу ЯМР.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (соглашение 8175).

Цитируемая литература

[1] Епифанова А.А., Магаев О.В., Водянкина О.В., Физико-химические закономерности формирования силикатно-фосфатных материалов, *Сборник научных трудов VII Международной конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»*, с. 286-289, **2010**.

[2] Епифанова А.А., Черепанова Е.И., Ларичев Ю.В., Тузикова Н.А., Тузиков Ф.В., Огородников В.Д., Водянкина О.В., Исследование процесса гелеобразования в силикатных и силикатно-фосфатных системах методом МУРР in situ, *Известия ВУЗов. Физика*, № 12/2, с. 31-37, **2011.**

[3] Epiphanova A., Magaev O., Vodyankina O., Formation and characterization of phosphate-modified silicate materials derived from sol–gel process, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no 3, pp. 509-517, **2012**.

Электромагнитная обработка носителя катализатора дегидрирования парафинов

Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х.

Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке, Стерлитамак, пр. Октября, 2

Karimov.oleg@gmail.com

Микросферические алюмохромовые катализаторы широко применяются в России в технологиях дегидрирования парафинов C_4-C_5 в кипящем слое.

Наиболее современные катализаторы получают путем пропитки алюмооксидного носителя раствором активного компонента и промоторов.

Эксплуатационные характеристики получаемых данным методом микросферических алюмохромовых катализаторов определяются не только свойствами активной фазы, но используемого алюмооксидного носителя.

В качестве эффективного способа подвода тепла может использоваться микроволновое излучение, преимуществом которого является безинерционность, интенсивность и равномерность нагрева по всему объему образца. Кроме того, отсутствие теплоносителя при микроволновом нагреве упрощает процесс и обеспечивает его чистоту[1].

Изучается возможность использования микроволнового излучения СВЧ-диапазона для приготовления катализатора. Проведены исследования изменения некоторых характеристик алюмооксидного носителя марки MITALOX®, получаемого из продукта термохимической активации тригидрата алюминия (ТХА ТГА), после электромагнитного воздействия.

Методика экспериментов

Исследуемые образцы подвергались микроволновой обработке в различном диапазоне выходных мощностей работы СВЧ-печи (180-900 Вт, 2,45 ГГц). Экспозиция облучения для каждой мощности магнетрона составляла от 3 до 30 минут из условия нагрева образцов до 120±10°С, что соответствует температуре сушки катализатора при традиционном методе его получения.

Определение суммарного объема пор проводили на измерении объема жидкости, необходимого для полного заполнения пор навески материала. В качестве жидкости использовали дистиллированную воду.

Потерю массы при прокаливании определяли по изменению массы образцов после выдержки в муфельной печи в течение 1,5 ч при температуре 930-950°С.

Удельную поверхность образцов определяли по методу, основанному на измерении разности давлений в системе до и после адсорбции воздуха носителем при температуре жидкого азота.

Результаты

Результаты опытов показали, что электромагнитная обработка алюмооксидного носителя не изменяет его влагоемкость и удельную поверхность. Не было обнаружено влияние СВЧ-поля и на изменение содержания связанной воды в носителе.

В настоящее время проводятся дальнейшие исследования по выявлению изменений фракционного состава и пористой структуры носителя.

Таким образом, СВЧ-сушка является возможным вариантом приготовления алюмохромового катализатора пропиточным методом с сохранением характеристик алюмооксидного носителя.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Рахманкулов Д.Л., Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона. М.: Химия, **2006**. 134 с.

Исследование наночастиц серебра, полученных методом плазменного распыления и лазерной абляции

Кибис Л.С.[1], Светличный В.А.[2], Лапин И.Н.[2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, 634021 Томск, пл. Новособорная, 1

kibis@catalysis.ru

Наночастицы серебра являются активными компонентами катализаторов многих промышленно важных реакций как полного, так и парциального окисления. Тем не менее, полного понимания природы каталитической активности серебра до сих пор не достигнуто. Поэтому исследование каталитических систем на основе серебра по-прежнему являются актуальной научной задачей.

В данной работе было проведено исследование модельных каталитических систем- наночастиц серебра, нанесенных на инертные подложки. Для получения наночастиц серебра были применены два различных физических метода: распыление объемной серебряной мишени высокочастотным (ВЧ-) разрядом в газовой атмосфере и лазерная абляция в жидких средах.

Методика плазменного ВЧ-распыления позволяла получать металлические и окисленные наночастицы серебра в чистых условиях камеры фотоэлектронного спектрометра с последующим исследованием методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Метод лазерной абляции в чистых растворителях позволял варьировать размер частиц в зависимости от используемого растворителя, а так же влиять на состояние поверхности частиц за счет их взаимодействия с молекулами жидкости в процессе получения и хранения. Растворы наночастиц в дальнейшем могли быть использованы для проведения исследований комплексом физико-химических методов и изучения каталитической активности наночастиц серебра.

Распыление серебряного электрода ВЧ-разрядом в атмосфере аргона приводит к образованию металлических частиц с достаточно широким распределением по размерам ($d_{ср.}$~5 нм), характеризующихся высокой степенью дефектности (Рис. 1). При последующем взаимодействии полученных частиц с кислородом, активированным высокочастотным разрядом, происходило формирование окисленных структур с высоким содержанием кислорода типа AgO_x, где x~1.0-1.2. Величины энергии связи уровня серебра $Ag3d_{5/2}$ и кислорода O1s составляли 367.1-367.6 эВ и 528.8-529.1 эВ, соответственно. Активность полученных наночастиц была исследована в реакции окисления CO методом ступенчатого титрования газом непосредственно в камере спектрометра. Полученные результаты говорят о высокой реакционной способности окисленных состояний серебра.

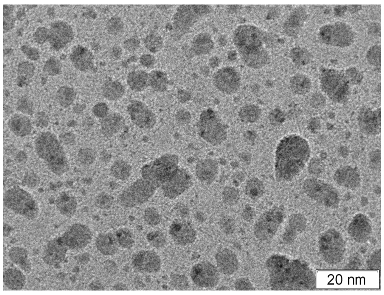


Рис. 1. Данные ПЭМ для наночастиц серебра, полученных распылением ВЧ-разрядом в течение 3-х минут.

Методом лазерной абляции в жидкостях были приготовлены растворы наночастиц серебра в различных растворителях: воде, этаноле, этилацетате и изопропиловом спирте со средними размерами 5-20 нм в зависимости от растворителя. Кроме размеров, от используемого растворителя изменяются их стабильность и устойчивость к агрегации. Данные РФЭС показывают, что полученные частицы находятся в металлическом состоянии. Энергия связи уровня $Ag3d_{5/2}$ составляет 368.1-368.3 эВ, величина Оже-параметра-726.2-726.4 эВ. В зависимости от растворителя изменяются состав и соотношение кислород- и углерод- содержащих групп на поверхности наночастиц. Полученные растворы наночастиц в дальнейшем могут быть использованы для проведения синтеза катализаторов с последующим исследованием их каталитической активности в реакции окисления CO. Можно ожидать, что различный размер частиц и состав поверхностных групп приведет к изменению свойств катализаторов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Зайковскому В.И. за проведение исследований методом ПЭМ, Изаак Т.И. за ценные обсуждения и замечания. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 12-03-90825 мол_рф_нр.

Новые катализаторы гидродепарафинизации ОАО «АЗКиОС» для процессов получения низкозастывающих масел и дизельного топлива

Киселёва Т.П., Резниченко И.Д., Целютина М.И., Посохова О.М.

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 665830 Ангарск

azkios@anhk.rosneft.ru

Существуют различные варианты технологии получения низкозастывающих топлив и масел, одним из которых является процесс каталитической депарафинизации. Данный процесс позволяет получать низкозастывающие топлива и масла различного целевого назначения. На ОАО «АЗКиОС» разработаны катализаторы гидродепарафинизации нового поколения для процессов производства низкозастывающих нефтепродуктов. Катализаторы отличаются от ранее выпускаемых тем, что содержат в своем составе модифицированный цеолит ЦВМ.

Разработка катализаторов гидродепарафинизации подразумевала решение следующих задач:

а) оптимизировать условия синтеза цеолита ЦВМ за счет введения стадии предварительной обработки силикагеля и повысить температуру синтеза до 170 °С, что позволит

значительно сократить продолжительность кристаллизации;
б) включить стадию модифицирования цеолита ЦВМ за счет ионного обмена катионов натрия в цеолите на катионы Me^{2+};
в) изменить стадию нанесения активных компонентов.

На рисунке 1 представлено влияние продолжительности гидротермальной обработки силикагеля в щелочной среде на его пористую структуру. Показано, что с увеличением времени обработки увеличивается радиус пор силикагеля.

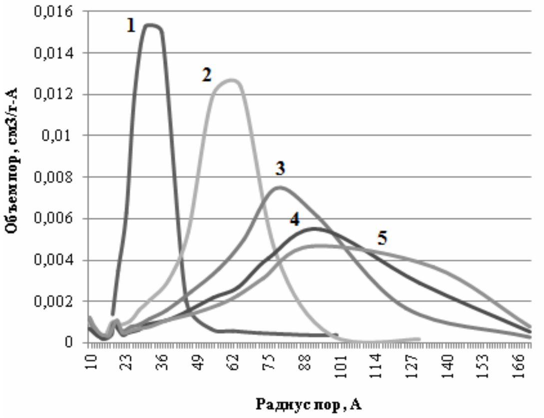


Рис. 1. Влияние продолжительности гидротермальной обработки на радиус пор силикагеля: 1 – без обработки, 2 – 6 часов, 3 – 12 часов, 4 – 18 часов, 5 – 24 часа.

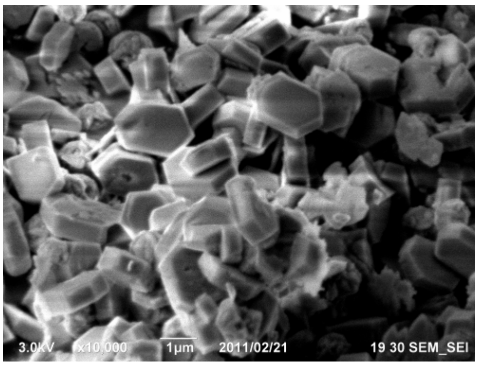


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок цеолита ЦВМ, полученного на основе предварительно обработанного силикагеля.

Структура полученных образцов силикагеля исследована методами электронной микроскопии, совмещенной с рентгенофлуоресцентным анализом. Показано, что после гидротермальной обработки силикагеля в щелочной среде формируется цеолит с меньшим размером кристаллитов (Рис. 2). Установлено, что оптимальное время гидротермальной обработки силикагеля составляет 18 часов.

Цеолит ЦВМ, синтезированный на основе гидротермально обработанного в щелочной среде силикагеля, переводили в катионную форму путем ионного обмена катионов натрия на катионы Me^{2+}, и использовали для приготовления носителя. Активные компоненты (молибден или платину) наносили методом пропитки. Разработанные способы приготовления пропиточного раствора позволяют получать распределение активных компонентов по поверхности носителя в высокодисперсном состоянии. На основе модифицированного цеолита приготовлены катализаторы ДЕП-1 с содержанием оксида молибдена (MoO_3) мас.5 % и ДЕП-2 с содержанием платины 0,3 мас.%

Катализатор ДЕП-1 позволяет получить низкозастывающее дизельное топливо ЕВРО (класс 4, вид I) по ГОСТ Р 52368-2005 (ЕН 590:2004) с температурой застывания минус 52ºС при температуре процесса 330ºС.

Применение данного катализатора в процессе гидродепарафинизации вакуумного дистиллята позволяет на 10% увеличить выход базовой основы трансформаторного масла с температурой застывания ниже минус 59°С, по сравнению с используемым в настоящее время катализатором СГК-5.

На катализаторе ДЕП-2 при температуре процесса 295°С получено дизельное топливо ЕВРО (класс 3, вид III) с температурой застывания минус 46°С, а при температуре процесса 300ºС - дизельное топливо ЕВРО (класс 4, вид III) с температурой застывания минус 65ºС.

В случае применения катализатора ДЕП-2 в процессе гидродепарафинизации вакуумного дистиллята выход базовой основы трансформаторного масла при температуре процесса 285°С составляет 76,2%, что также на 10 % выше, чем на промышленном катализаторе СГК-5.

За последние несколько лет на базе ОАО «АЗКиОС» разработаны новые катализаторы депарафинизации, применение которых совместно с катализаторами гидроочистки, позволит получать высококачественные низкозастывающие топлива и масла в относительно «мягких» условиях.

Термосинтез нанесённых на стеклоткань серебряных катализаторов

Котолевич Ю.С.[1], Супрун Е.А.[2], Саланов А.Н.[2], Цырульников П.Г.[1], Гончаров В.Б.[2]

[1]Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

fokina_ys@ihcp.ru

На основе процессов горения в ИППУ СО РАН разрабатываются новые методы приготовления нанесённых катализаторов. Это: один из вариантов СВС, поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) и импульсный поверхностный термосинтез (ИПТ).

ИПТ катализаторов проводится с использованием нанесённых предшественников - окислителей и восстановителей, взаимодействующих при кратковременном высокотемпературном воздействии на образец, перемещающийся через высокотемпературную зону, образованную двумя теплоэлектронагревателями (ТЭН). При приготовлении образцов методами термосинтеза в их состав вводят топливную добавку (ТД). Основным критерием выбора ТД является её теплотворная способность, которая должна быть достаточной для полного восстановления серебра из его предшественников. О теплотворной способности судили по величинам теплот их сгорания в стандартных условиях.

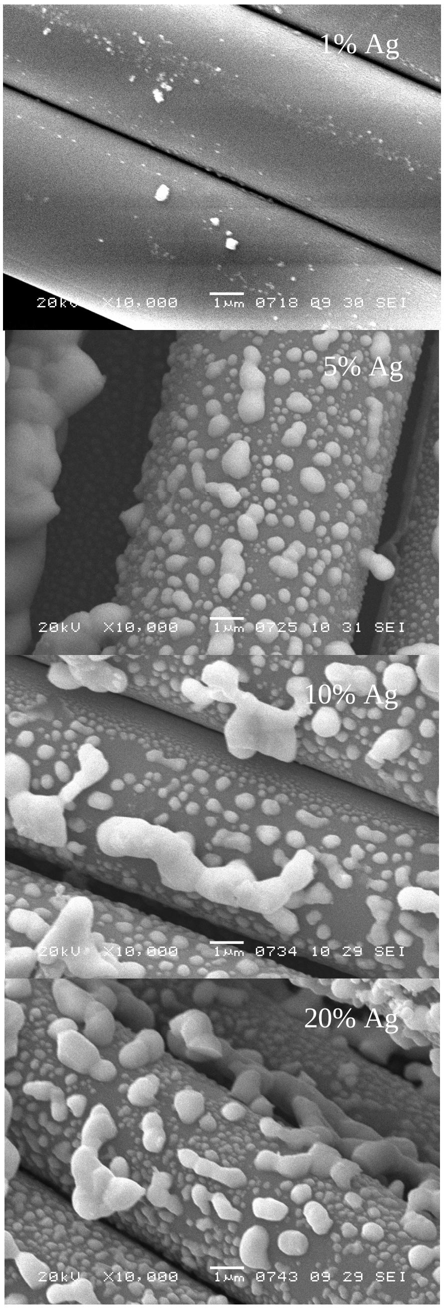
Использование аммиачного комплекса ацетата серебра обуславливает формирование наиболее дисперсных частиц серебра (среди исследованных) и равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя, следствием чего является максимальная каталитическая активность. Причина этого заключается в том, что ацетатная группа играет роль ТД, теплотворная способность которой не так велика, чтобы нанесённое серебро спекалось, но достаточна, чтобы полностью восстановить серебро из его предшественника. Следует также иметь в виду, что в случае введения топливной добавки, она распределяется по поверхности нанесённого ранее предшественника серебра. При термосинтезе такой системы следует ожидать, что прогрев предшественника неравномерен: имеют место локальные перегревы, что приводит к снижению дисперсности и неоднородному распределению нанесённых частиц по размерам. Поскольку ацетат-ион распределён в объёме нанесённого предшественника, его горение приводит к иному качеству нанесения серебра.

Нами было проведено предварительное исследование методом РФА по определению полноты восстановления серебра для образцов 5%Ag/СТ, приготовленных из $CH_3COO[Ag(NH_3)_2]$ и $AgNO_3$ без использования топливной добавки или с использованием глюкозы (мольное отношение Ag:ТД = 1:2.5). Было показано, что для образца, приготовленного из $AgNO_3$ без использования топливной добавки, наблюдается фаза нитрата серебра; фаза металлического серебра при этом отсутствует. Для образца, приготовленного из $CH_3COO[Ag(NH_3)_2]$ без использования ТД наблюдается только фаза металлического Ag. Для образцов, полученных из тех же предшественников при использовании в качестве ТД глюкозы характерно наличие фазы Ag; рефлексы, соответствующие предшественникам Ag, в обоих случаях отсутствуют.

Исследование влияния содержания Ag на формирование катализатора проводили для образцов, содержащих от 1 до 40 % масс. Ag, полученных из $CH_3COO[Ag(NH_3)_2]$ на стеклоткани методом ИПТ (температура ТЭН = 550°С, время контакта с горячей зоной 10 мин.). ТД при этом не использовали. Приготовленные образцы испытывали в реакции окисления CO в проточном реакторе. Условия испытаний: состав исходной смеси 1% CO + 10% воздуха в гелии, время контакта варьировали в пределах 0.4-1.0 с, интервал температур 160-260°С, анализ - хроматографический. Влияние природы ТД на формирование катализатора изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Исследование влияния содержания серебра на условия синтеза, показало, что температура синтеза образцов во всех случаях возрастает по мере увеличения содержания Ag и вторичного носителя от 420 до 490°С, что объясняется ростом содержания ацетат-группы и, соответственно, большим тепловыделением при горении предшественника во время ИПТ.

Исследование методом РЭМ (Рис. 1) показало, что по мере роста содержания активного компонента, мелкие частицы агломерируют во всё более крупные, формируются скопления серебра между волокнами стеклоткани и в итоге волокна полностью покрываются активным компонентом, образуя своеобразный каркас.



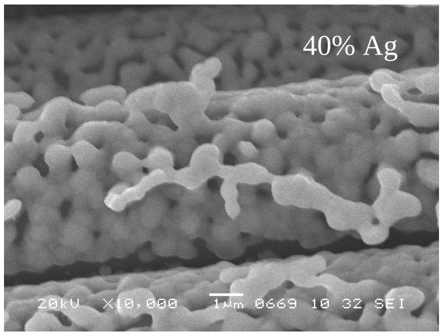


Рис. 1. Исследование методом РЭМ влияния содержания Ag на формирование поверхности катализатора методом ИПТ.

Таблица 1. Каталитические свойства образцов с различным содержанием активного компонента в реакции окисления CO, X = 50%, C_{CO} = 0,5% об.

ω (Ag), мас.%	$T_{50\%}$, °C	$E_{акт}$, кДж/моль	$W_{50\%}^{220°C}$ср. 10^3, $см^3/(г_{кат}·с)$
1	210	75.3	32.0
5	204	96.8	43.8
10	216	40.3	27.9
20	213	74.9	27.2

Исследование влияния содержания серебра на каталитические свойства образцов показало, что зависимость активности и энергии активации в реакции окисления CO от содержания серебра в катализаторах имеет сложный характер. Скорость процесса в расчёте на грамм Ag по мере роста содержания серебра монотонно убывает.

Благодарности

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

Селективное жидкофазное гидрирование водного раствора глиоксаля

Крейкер А.А., Магаев О.В., Мальков В.С., Князев А.С.

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

a_kreiker@mail.ru

Разработка новых способов синтеза ценных органических веществ с использованием гетерогенных катализаторов, представляет огромное значение с точки зрения экологии.

Экспериментальная часть

Исследование проводились на установке в проточном режиме при давлении 90 бар в избытке водорода. Водный раствор глиоксаля со скоростью 0,1 мл/мин подавался с помощью плунжерного насоса в смеситель и далее поступал на катализатор. В качестве катализатора использовался никель Ренея. Анализ продуктов осуществлялся с помощью газового хроматографа.

Результаты и обсуждения

Внимание было уделено прямому селективному гидрированию одной карбонильной группы диальдегида – глиоксаля молекулярным водородом по схеме (1) с образованием ценного продукта – гликолевого альдегида.

$$(CHO)_2 + H_2 \rightarrow O{=}CH{-}CH_2{-}OH \qquad (1)$$

В настоящей работе был предложен способ жидкофазного синтеза гликолевого альдегида на катализаторе никелевым при давлении 90 бар. Результаты приведены на рисунке 1.

Исходя из полученных данных можно сделать заключение, что, не смотря на симметрию молекулы глиоксаля, существует возможность селективного восстановления одной карбонильной группы до спиртовой, с высоким выходом целевого продукта.

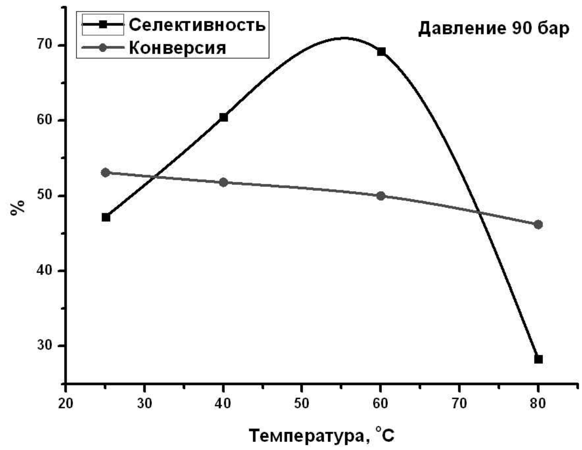


Рис. 1. Зависимость конверсии и селективности от температуры.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Новосибирскому отделению Donau lab Moscow за предоставление технической возможности в проведении работ.

Работа поддержана Грантом ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007-2013 годы» (ГК №16.522.11.2006).

Исследование активности палладиевых катализаторов на основе нового углеродного носителя

Кугатов П.В., Жирнов Б.С.

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

kugpv@mail.ru

Нанесенные металлические катализаторы нашли широкое применение в промышленности. При этом довольно часто для их получения используют металлы платиновой группы. В качестве носителей выступают оксидные и углеродные носители. Первые более распространены, однако существует целый ряд процессов, в которых оксидные носители не могут быть использованы из-за жестких условий проведения этих процессов (высокие температура и давление, кислые и щелочные среды). К тому же, утилизация отработанных катализаторов на углеродной основе более предпочтительна с экологической и экономической точки зрения [1].

В настоящее время в промышленности в качестве углеродных носителей для получения катализаторов используют формованные активные угли и пористый углеродный материал Сибунит.

Первые получают по традиционной технологии путем активирования карбонизованных гранул. Основными недостатками активных углей являются низкая механическая прочность гранул и высокая зольность.

Сибунит в отличие от активных углей лишен этих недостатков. Его получают активацией углеродных композиционных гранул, полученных путем высокотемпературного уплотнения гранул сажи пироуглеродом [2]. Среди недостатков данного материала можно выделить высокую стоимость и невозможность получения в виде таблеток.

Нами в качестве альтернативы описанным материалам был предложен новый пористый углеродный материал на основе сажи и нефтяного пека. Способ его получения заключается в смешивании сажи и нефтяного пека в присутствие растворителя, формование полученной смеси и карбонизация «зеленых» гранул. Стадия активации отсутствует. Полученный материал обладает несколько меньшей удельной поверхностью (50-200 м^2/г), чем у указанных выше материалов, большим объемом пор (0,4-1,0 см^3/г), высокой механической прочностью и низкой зольностью (менее 1 %) [3, 4].

Одной из возможных областей применения данного пористого углеродного материала является получение нанесенных металлических катализаторов, т.е. как носителя.

Нами были проведены сравнительные испытания активности палладиевых катализаторов, полученных на основе предлагаемого материала (удельная поверхность 75-105 м^2/г, объем пор 0,7-0,8 см^3/г), а также, в качестве сравнения, на основе активного угля АГ-3 и пористого углеродного материала Сибунит (удельная поверхность 420 и 352 м^2/г, объем пор 0,92 и 0,76 см^3/г, соответственно). Все катализаторы были получены по одной методике, в основу которой была положена стадия щелочного гидролиза раствора хлорида палладия перед непосредственным смешением с углеродным носителем [5]. Размеры гранул всех образцов составили 2-3 мм, содержание металла 1 мас.%

Активность приготовленных катализаторов исследовали в модельной реакции дегидрирования циклогексана в бензол импульсным методом. Навеска катализатора составляла 0,07-0,17 г. Разделение продуктов реакции осуществляли в хроматографической колонке. Продукты реакции регистрировались детектором по теплопроводности; конверсию циклогексана получали путем обсчета хроматограмм продуктов реакции. Перед непосредственным проведением опытов катализатор нагревали в токе гелия до 400°С и подавали на слой катализатора 10 импульсов циклогексана.

Кажущуюся константу скорости реакции рассчитывали по известной зависимости через степень превращения; при этом фиктивное время контакта было рассчитано с учетом расхода газа-носителя и объема навески катализатора. Так как содержание металла во всех образцах было одинаковым, то сравнение активности разных катализаторов можно выполнять по рассчитанным константам.

Константа скорости реакции дегидрирования циклогексана для катализаторов, полученных на основе нашего носителя в интервале температур 300-400 °С составила 0,086-16,272 с$^{-1}$; в то время как константы для катализаторов на основе активного угля АГ-3 и Сибунита в том же температурном интервале равны соответственно 0,003-1,774 с$^{-1}$ и 0,029-0,812 с$^{-1}$. Полученные результаты показывают, что активность катализаторов на основе предлагаемого носителя выше, чем у сравнительных образцов.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о том, что на основе нового углеродного носителя могут быть получены катализаторы, по своей каталитической активности не уступающие катализаторам на основе уже известных материалов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность ИППУ СО РАН за предоставленные образцы пористого углеродного материала Сибунит.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] 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**.

[2] 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**.

[3] Пат. 2417835 РФ, Кугатов П.В., Жирнов Б.С., Зольников В.В., Бюл. № 13, **2011**.

[4] 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**.

[5] Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А., Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов, *Российский химический журнал*, т. 50, № 4, стр. 140-153, **2006**.

Приготовление промышленного катализатора парциального окисления диолов способом пластического формования

Магаев О.В.[1,2], Мамонтов Г.В.[1,2], Крейкер А.А.[1,2], Князев А.С.[1,2], Салаев М.А.[1,2], Князев Ан.С.[3]

[1]Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36
[2]ООО «Глиоксаль-Т», г. Томск, пр. Фрунзе, 20, оф. 307
[3]ООО «Новохим», г. Томск, пр. Кирова, д. 58, оф. 1055

mov_26@mail.ru

Развитие химической и нефтехимической промышленности во многом определяется созданием новых совершенных эффективных каталитических систем и разработкой прогрессивной технологии их изготовления. К характерным особенностям протекания промышленных каталитических процессов можно отнести: высокие температуры и давления, необходимость интенсивного радиального перемешивания реакционной среды, суммарная скорость каталитического процесса. Эти процессы предъявляют к гетерогенным катализаторам, а именно к форме, размерам и вариантами распределения гранул катализатора в реакторе, довольно жёсткие требования.

Помимо технических приемов пропитки носителя активной фазой при приготовлении гетерогенных катализаторов применяют три основных способа формования: пластическое (экструзионное), мокрое (шликерное литьё) и полусухое (прессование, таблетирование). Каждый из способов формования имеет свои технологические особенности и приемы, достоинства и недостатки. Так, метод таблетирования, позволяет получить гранулы с несложной геометрией; обладая хорошей сыпучестью, при загрузке слоя обеспечивается равномерная порозность, одинаковые газодинамические условия и равномерное распределение газа по слою. Шликерное литье – возможность получения изделий сложных форм, мало- и крупногабаритных, полых, сложной формы с равномерной толщиной стенок, с равномерной плотностью по объему. К недостаткам данных методов можно отнести сравнительно быструю изнашиваемость прессовочной части оборудования, возможность таблетирования лишь соединений с твёрдостью по Моосу приблизительно до 4, длительность процесса литья и сушки, мощное сушильное оборудование, ограниченность в форме и гранулометрическом составе катализаторов. Несомненным преимуществом экструдеров в этом плане является гораздо более высокая производительность, получение изделий практически любой геометрической формы, значительный срок службы формовочных машин. Метод формования экструзией отличается относительной простотой, обеспечивая получение контакта с достаточно высокой механической прочностью. Однако экструзия возможна лишь в том случае, если масса обладает определёнными реологическими свойствами: пластичностью, достаточной прочностью коагуляционной структуры. Решить такую противоречивую задачу без глубокого изучения процессов структурообразования, поведения формовочных масс в процессе экструзии весьма затруднительно. Задача осложняется еще и тем, что каталитические системы предъявляют жесткие требования к химическому составу исходных и конечных продуктов [1 - 9].

В настоящей работе рассмотрен процесс формования каталитического материала, применяемого для парциального окисления диолов (1,2-этандиол и 1,2-пропандиол), методом экструзии. По результатам ранее проведенных авторами исследований физико-химических особенностей, каталитической активности, способов организации каталитического материала было установлено, что химический состав разработанного катализатора и его морфологические особенности значительно определяют исходную активность катализатора и чистоту конечного продукта (глиоксаль, метилглиоксаль). Основная решаемая задача в настоящей работе заключалась в подборе необходимого пластификатора без изменения исходного химического состава катализатора и количественного содержания компонентов, а так же подборе оптимальных условий отверждения экструдата после выхода из фильеры. Рассмотрены основные реологические характеристики формовочной смеси и их влияние на конечную структуру катализатора. Проведено сравнение каталитической активности исходного «кускового» катализатора и сформованных гранул в процессе парциального окисления диолов до глиоксаля и метилглиоксаля, соответственно, на полупромышленной «пилотной» каталитической установке проточного типа. В работе авторы использовали способ пластического формования гранул катализатора с применением пластификатора, выполняющего одновременно и роль промотирующей добавки, для обеспечения неизменного исходного состава катализатора. Методика приготовления формованного катализатора состояла из двух этапов. Первый этап – приготовление исходного образца катализатора, согласно ранее разработанной и запатентованной авторами методике [10]. Второй этап состоял из нескольких технологических стадий. Приготовленный каталитический материал подвергался измельчению в барабанной мельнице до получения порошка с фракционным составом частиц 0,25-1,0 мм. После измельчения полученный порошок в определенных пропорциях смешивали с ортофосфорной кислотой, выступающей одновременно в роли пластификатора и промотора, до получения пластической массы однородного состава. Последующее формование пластической массы проводили с использованием гранулятора шнекового типа. После процедуры формования полученные гранулы подвергали термической обработке от 200 до 400°C для образования прочной связки между частицами дисперсного порошка катализатора. На последней стадии формования катализатора полученные гранулы подвергались термической обработке при температуре 400°C в атмосфере водорода (10 об.% H_2 в N_2). Основные физико-химические характеристики полученного катализатора представлены в таблице.

В работе рассмотрены и определены основные реологические характеристики формующейся массы: пластические деформации, прочность коагуляционной структуры формующейся смеси, влажность и др.

Сравнение каталитической активности сформованного катализатора и исходного катализатора «кускового» типа показало, что селективность по глиоксалю и метилглиоксалю, составляет 80 % и 70 %, соответственно. Конверсия гликолей в обоих случаях лежит в пределах 92-95 %, что сравнимо с показателями селективности и конверсией на исходном катализаторе. Время стабильной работы при этом увеличилось до 2 месяцев без снижения основных показателей по конверсии и селективности, что соответствует увеличению срока службы исходного катализатора до 50 %. При этом выход продуктов глубокого окисления CO_2 и CO снижен до 6 и 3 об.%, соответственно.

Таблица. Физико-химические характеристики катализатора.

№	Параметр	Норма
1	Внешний вид	Гранулы цилиндрической формы от светло- до темно-коричневого цвета
2	Средний размер гранул, мм: – диаметр – высота	 8,0±0,5 20,0±5,0
3	Насыпная плотность, г/см³	0,8-0,9
4	Механическая прочность: – разрушающее усилие при раздавливании «по образующей», кг/см^2, не менее – разрушающее усилие при раздавливании «на торец», кг/см^2, не менее	35 58
5	Массовая доля серебра, % масс.	5,0±0,05
6	Потеря массы при высушивании, %, не более	10
7	Удельная поверхность, м^2/г	20

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору О.В. Водянкиной, профессору Л.Н. Куриной за ценные обсуждения и замечания, сотрудникам ООО «Новохим» за содействие и помощь в проведении работ по отладке технологического оборудования для синтеза и формования катализатора.

Работа выполнена при поддержке договора № 13.G36.31.0001 от 07.09.2010.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука. - 1983. - 260 с.
[2] Пиевский И.М., Гречкина В.В., Базаренко Г.А., Степанова А.И. Сушка керамических строительных материалов пластического формования. −Киев : Наукова думка. – 1985. − 342 с.
[3] Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процес-сы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика.– 1996.– №7.– С. 2-7.
[4] Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухлёнова. Л.: Химия. - 1989. - 272 с.
[5] Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода / Пер. с англ.; Под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия. - 1973. - 248 с.
[6] Ильин А.П., Кириллов И.П., Широков Ю.Г. Использование методов физико-химической механики в технологии катализаторов конверсии окиси углерода с водяным паром // Вопросы кинетики и катализа. Иваново: 1978. - С. 110-114.

[7] Ильин А.П., Кириллов И.П., Широков Ю.Г. Выбор оптимальных условий приготовления формованного катализатора-хемосорбента на основе оксидов цинка и алюминия // Изв. вузов, сер. Химия и хим. техн-гия. 1979. - Т. 22. - вып. 2. - С. 246-248.

[8] Дзисько В.А., Карнаухов А.П., Тарасова Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. Новосибирск: Наука. - 1978. - 384 с.

[9] Пьянков Ф.А., Фазлеев М.П., Шакиров Н.В., Добрынин Г.Ф. Течение керамических масс при экструзионном формовании носителей и катализаторов сотовой структуры // В сб.: Блочные носители и катализаторы сотовой структуры. Материалы II Совещания. Новосибирск: ИК РАН, 1992. С. 23-29.

[10] Пат. 2340395 Российская Федерация Катализатор для синтеза глиоксаля и способ синтеза глиоксаля / Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И.; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Томский государственный университет, Общество с ограниченной ответственностью "ГЛИОКСАЛЬ-Т". – № 2007115848/04; заявл. 26.04.2007; опубл. 10.12.08, – 9 с

Очистка и модифицирование углеродных нанотрубок и их использование в процессе низкотемпературного окисления кумола

Орлов А.С.[1], Коботаева Н.С.[1], Скороходова Т.С.[1], Жерлицын А.Г.[2]

[1] Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск, пр. Академический, 4

[2]Физико-технический институт Томского политехнического университета, 634050 Томск, пр. Ленина, 2а

orlov_alex1984@mail.ru

Процесс окисления кумола в гидроперекись кумола является первой стадией процесса производства фенола и ацетона из кумола, реализованного в промышленности в крупном масштабе. Гидроперекись кумола получают автоокислением кумола молекулярным кислородом при 100-120°C, конверсия процесса составляет 20-30%. Это типичный свободно-радикальный процесс и в отсутствие каких-либо посторонних инициирующих агентов зарождение цепей, осуществляемое посредством бимолекулярного взаимодействия молекул кислорода и изопропилбензола, происходит крайне медленно (4-6 ч). Также при подобной температуре происходит частичное разложение гидроперекиси, что уменьшает селективность процесса. Поэтому поиск новых катализаторов, ведущих данный процесс при более низких температурах с высокими значениями селективности и конверсии, является актуальной задачей на сегодняшний день.

В представленной работе в качестве катализаторов окисления кумола были применены углеродные нанотрубки, синтезированные методом СВЧ-излучения в НИИ ЯФ [1] (Рис. 1).

Данными рентгено-фазового анализа (РФА) показано, что полученный наноуглеродный материал имеет следующий состав: многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), луковичные структуры (C-onions), аморфный углерод (C-grafit amorf) с соотношением 40:35:25. Поэтому первой стадией подготовки катализаторов был процесс очистки углеродных нанотрубок от аморфного углерода, а также раскрытие концов нанотрубок.

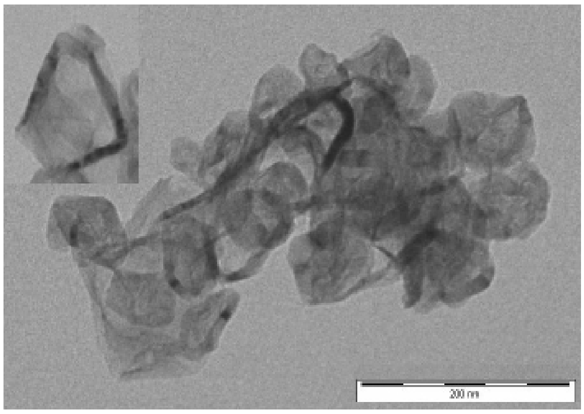


Рис. 1. Углеродные нанотрубки, синтезированные методом СВЧ-излучения.

Процесс очистки проводился двумя различными способами для нахождения наиболее эффективного способа очистки с наибольшим выходом нанотрубок. Первый метод заключался в кипячении углеродного материала в концентрированной азотной кислоте при температуре 120°C в течение 8 часов [2]. Потеря массы составила 19%. После просушки смесь подвергли температурной обработке при 550°C в течение 1,5 часа, в атмосфере стоячего воздуха. После всех процедур суммарная потеря массы образца составила 67%. Второй метод основан на более легком окислении аморфного углерода кислородом при нагревании [3]. Углеродный материал подвергся температурной обработке при температуре 450°C в течении 16 часов в атмосфере воздуха. Потеря массы составила 30%. Температура 450°С была выбрана при анализе данных ТГА аморфного углерода и чистых нанотрубок.

Степень очистки углеродных нанотрубок оценивалась методом РФА (таблица 1). На рисунке 2 представлены рентгенограммы нанотрубок, прошедших окисление азотной кислотой (образец 2), и этих же трубок после прокалки при 550°С (образец 3). Видно что в образце 3 основной пик, принадлежащий нанотрубкам ($2\theta = 25{,}86°$), становится более узким и интенсивным, что напрямую свидетельствует об уменьшении количества аморфной фазы.

При обработке нанотрубок их поверхность модифицируется карбоксильными и карбонильными группами, что хорошо видно из ИК-спектра образца 2 (пики на частотах 1712 см$^{-1}$ и 1203 см$^{-1}$) (Рис. 3). После прокалки данного образца количество кислородсодержащих групп на поверхности резко сокращается (Рис. 3).

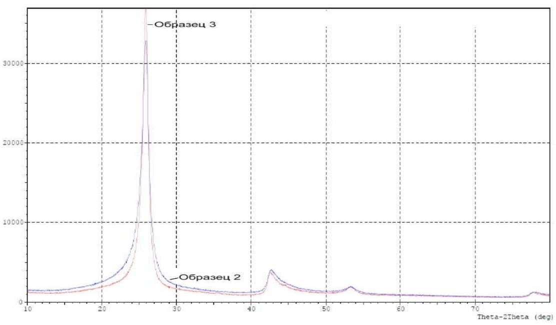


Рис. 2. Рентгенограмма образцов 2 и 3.

Таблица 1. Оценка чистоты трубок по данным РФА

Образец	Аморфная фаза, %	Структурированный углерод, %
Образец 1 – без обработок	25	75
Образец 2 – обработка в HNO_3	16	84
Образец 3 – обработка в HNO_3 с последующей прокалкой при 550°С	9	91
Образец 4 – прокаленные при 450°С в течении 16 часов	9	91

Рис. 3. ИК-спектр образцов 2 и 3.

Реакцию каталитического окисления кумола молекулярным кислородом проводили в стеклянном реакторе барботажного типа на газометрической установке при 60°С и атмосферном давлении без инициатора. Скорость процесса окисления оценивали по скорости поглощения кислорода системой кумол-катализатор. В качестве катализаторов тестировались образцы 2 и 3, а также образец 2, модифицированный серебром. Модифицирование проводилось методом пропитки образца 2 водным раствором нитрата серебра с последующей прокалкой при 300°С. На рисунке 4 представлены зависимости скорости поглощения кислорода от времени при окислении кумола в присутствии катализатора.

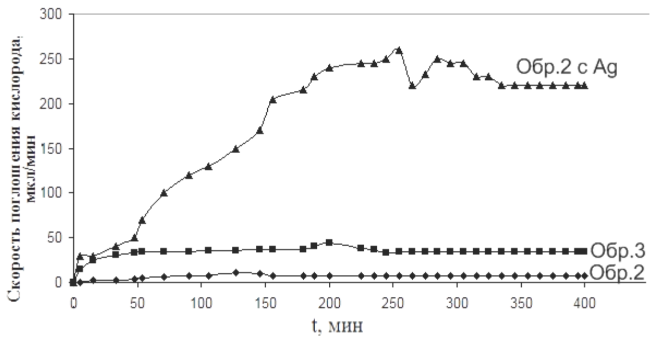


Рис. 4. Зависимость скорости поглощения кислорода от времени при окислении кумола в присутствии катализатора.

Из графиков видно, что процесс окисления кумола начинается с первых минут и впоследствии продолжается со стабильной скоростью. Различие в активности между образцом 2 и образцом 3 можно объяснить наличием на поверхности образца 2 большого количества карбонильных и карбоксильных групп. Образец, модифицированный серебром, проявляет закономерно большую активность, чем не модифицированные углеродные нанотрубки: выход ГПК при поглощении 25,5 мл кислорода составляет 6,5%. Выход ГПК при окислении кумола наноразмерным серебром на оксогидроксиде алюминия (Ag/AlOOH) составляет 10% при поглощении 115 мл кислорода, что свидетельствует о высокой селективности процесса.

Цитируемая литература

[1] Жерлицын А.Г., Шиян В.П., Косицын В.С. и др., Исследование конверсии природного газа в микроволновом реакторе в присутствии металлического катализатора, *Изв. вузов. Физика*, № 11/2, стр. 360-364, **2011**.

[2] Dillon A.C., Thomas Gennett, Jones K.M., Alleman J.L., Parilla P.A., A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials, *Adv. Mater*., vol. 11, no. 16, pp. 1354-1358, **1999**.

[3] Nikolay Dementev, Sebastian Osswald, Yury Gogotsib, Eric Borguet and etc., Purification of carbon nanotubes by dynamic oxidation in air, *J. Mater. Chem*., vol. 19, pp. 7904-7908, **2009**.

Термическая стабильность катализаторов Pd/CeO_2 реакции низкотемпературного окисления CO

Осадчий Д.Ю.[1,2], Стонкус О.А.[1], Гуляев Р.В.[1], Славинская Е.М.[1], Иванова А.С.[1], Боронин А.И.[1,2]

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

gulyaev@catalysis.ru

В настоящее время стремительно растет число публикаций, посвященных исследованию низкотемпературного окислительного катализа. Наиболее широко изучаемыми катализаторами в данной области являются катализаторы на основе благородных металлов, нанесенных на оксиды РЗЭ.

В ряду каталитических систем низкотемпературного окисления оксида углерода (НТО СО) палладий-цериевые катализаторы обладают важной особенностью, а именно: сохранение НТО СО катализаторов, которые могут быть подвергнуты термической обработке при высоких температурах вплоть до 1000°С. В связи с этим изучение этой особенности палладий-цериевых катализаторов представляет большой теоретический и практический интерес.

В данной работе наряду с каталитическими исследованиями применены методы РФЭС и ПЭМ, с помощью которых определены структурные и зарядовые состояния в изучаемых образцах.

Ранее на примере неактивного в реакции НТО СО катализатора Pd/Al_2O_3 было показано, что палладий не взаимодействует с носителем и находится в виде наночастиц Pd^o и/или PdO вплоть до температуры прокаливания 1000°С [1]. В отличие от катализатора Pd/Al_2O_3 каталитические свойства палладий-цериевой системы и ее термостабильность проявляются в результате сильного взаимодействия палладия с оксидом церия с образованием фазы взаимодействия $Pd_xCe_{1-x}O_2$, в которой палладий находится в структурно связанном решеткой оксида церия состоянии. Эти структуры являются основой для формирования активных центров в реакции НТО СО. Состояние палладия в данных структурах характеризуется положением уровня $Pd3d_{5/2}$, равном 338 эВ, что не соответствует оксиду PdO ($E_{св}(Pd3d_{5/2})$ = 337 эВ) [2] и предполагает нахождение палладия в ионном виде в составе твердого раствора замещения.

В работе были изучены образцы двух серий, приготовленных методом пропитки оксида церия по влагоемкости и методом совместного осаждения. Эти катализаторы были изучены после их прокаливания в широком диапазоне температур 450-1200°С. Показано, что в зависимости от метода синтеза образцы Pd/CeO_2 характеризуются различными температурными диапазонами стабильности фазы взаимодействия $Pd_xCe_{1-x}O_2$. Установлено, что образцы катализатора, получаемые методом соосаждения, демонстрируют существенно более высокую термическую стабильность и сохранение каталитических свойств в НТО СО. На рис. 1 приведен пример сравнения двух образцов катализаторов, синтезированным по разным методикам и прокаленных при одной температуре 1000°С. Сопоставление указывает на различное распределение палладия по состояниям, которое подробно обсуждается в работе.

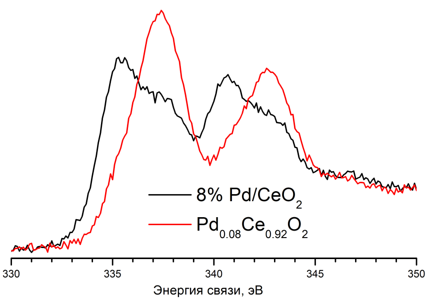


Рис. 1. Спектры Pd3d образцов, полученных методами пропитки или соосаждения, прокаленных при T = 1000°С.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке МИП СО РАН №124 и молодежного поискового проекта ИК СО РАН.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ivanova A. S., Slavinskaya E. M., Gulyaev R. V., Zaikovskii V. I., Stonkus O. A., Danilova I. G., Plyasova L. M., Polukhina I. A., Boronin A. I., Metal-support interactions in Pt/Al_2O_3 and Pd/Al_2O_3 catalysts for CO oxidation, *Applied catalysis B-Environmental*, vol. 97, no. 1-2, pp. 57-71, **2010.**

[2] Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Yu. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S., Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation, *Catalysis today*, vol. 144, no. 3-4, pp. 201-211, **2009.**

Радиационно-химический синтез нанокомпозиционного материала на основе лавсана модифицированного палладием

Ко Ко Паинг, Магомедбеков Э.П., Фенин А.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, корп. 1

fmkfenin@bk.ru

Одним из перспективных видов катализаторов являются металлполимерные катализаторы. Одним из методов получения металлполимерных катализаторов является радиационная прививочная полимеризация акрилатов металлов. Ранее в литературе было описано получение и исследование каталитических свойств таких систем. Была показана их эффективность. Однако, в основной массе работ речь идет о металлах в ионном состоянии. Восстановление ионов металлов приводит к значительному увеличению каталитических свойств последних. Таким образом, целью данной работы является получение волокнистых материалов, модифицированных наночастицами Pd.

Методика получения лавсана модифицированного наночастицами палладия

Модификацию лавсана проводили в три этапа.

1. Первый этап (прививка акриловой кислоты) приводил к получению материала способного к сорбции ионов металлов путем ионного обмена.
2. Второй этап сорбция ионов металлов.
3. Третий этап облучение в восстановительных условиях (дезаэрированный водный раствор с добавкой изопропанола), что приводит к образованию металлической поверхности.

Прививку акриловой кислоты осуществляли методом газофазовой радиационно-инициированной прививочной полимеризации. Для этого образец лавсана (предварительно отмытый хлороформом) помещали в специальную ампулу над акриловой кислотой и вакуумировали до остаточного давления 10^{-3} мм. рт. ст. Ампулу запаивали и облучали γ-излучением ^{60}Co в дозе 10кГр.

После облучения ампулы вскрывали образец помещали в раствор 10^{-3}M $PdCl_2$ и выдерживали в течении суток.

После сорбции ионов лавсан промывался водой и помещался вместе с 5% раствор изопропанола в воде в ампулу, после чего производили дезаэрирование путем вакуумирования до остаточного давления 10^{-3} мм. рт. ст. После этого ампулу запаивали и облучали γ-излучением ^{60}Co в дозе 10кГр.

Результаты синтеза

Полученный материал был исследован методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты представлены на рисунке 1.

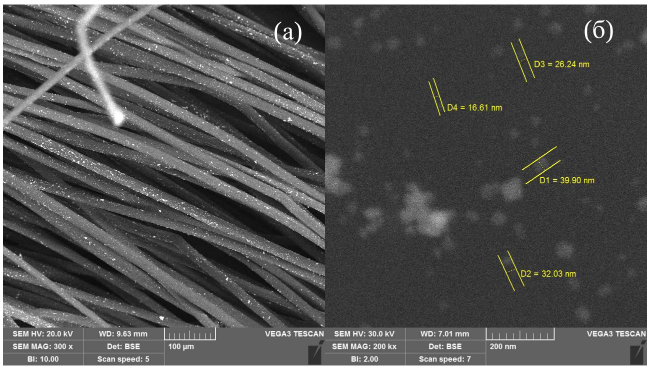


Рис. 1. Общий вид волокон лавсана (светящиеся точки частицы палладия) (а) и увеличенный фрагмент волокна (б).

Как следует из представленных данных, используемым методом был получен материал с частицами палладия, имеющими размер менее 50нм, которые образуют скопления на поверхности лавсана.

Для приготовленных образцов показано наличие каталитической активности в реакции восстановления о-нитрофенола водородом.

Благодарности

Авторы выражают благодарность с.н.с. к.х.н. Меркушкину А.О. за съемку образцов.

Разработка катализаторов глубокой нефтепереработки на основе иерархических цеолитов

Сашкина К.А.[1], Пархомчук Е.В.[1,2]

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

Sashkina_kseniya@mail.ru

Цеолитные катализаторы широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности, в таких процессах как крекинг, гидрокрекинг, изомеризация [1]. Цеолиты – уникальный класс кристаллических алюмосиликатов, имеющих большую площадь поверхности (350-450 $м^2/г$) вследствие развитой структуры микропор молекулярного размера (0,25-2 нм). Однако такой размер пор приводит к диффузионным ограничениям, не позволяя использовать цеолитные катализаторы для переработки макромолекул тяжелых нефтей [2]. Для внедрения цеолитных катализаторов в процессы глубокой переработки нефти требуется создание «иерархических» цеолитов, содержащих дополнительную систему мезо (2-50 нм) или макропор (>50 нм) [3].

Целью данного проекта является разработка метода синтеза эффективных катализаторов на основе цеолитов с иерархической системой микро/макропор. В задачи проекта входит исследование влияния условий синтеза на фазовый состав и текстурные характеристики полученных образцов, а также тестирование катализаторов в адсорбционных и каталитических процессах.

В данном направлении авторами разработан темплатный метод синтеза иерархического цеолита ZSM-5, основанный на кристаллизации цеолита в порах полимерной матрицы с ее последующим выжиганием. В качестве темплатов были синтезированы плотно упакованные монодисперсные полистирольные наносферы диаметром от 250-1100 нм [4].

По данным электронной микроскопии полученные образцы иерархического цеолита ZSM-5 имеют дополнительную систему упорядоченных макропор (рис. 1).

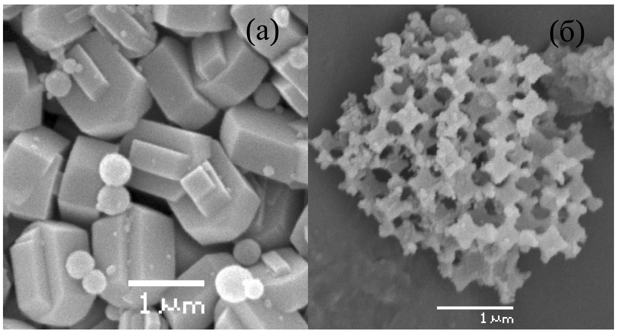


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов цеолита ZSM-5, полученных в отсутствие (а) и в присутствии темплата (б).

По данным низкотемпературной адсорбции азота иерархические цеолиты обладают высокой удельной поверхностью (605-612 $м^2/г$), большой величиной внешней поверхности (328-462 $м^2/г$), доступной для макромолекул, и высокой пористостью (0,59-0,75 $см^3/г$) по сравнению с образцами, полученными в отсутствие темплата.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Thomas F., Degnan, Jr., Applications of zeolites in petroleum refining, *Topics in Catalysis*, vol. 13, pp. 349-356, **2000**.
[2] Kärger J., Freude D. Mass transfer in micro- and mesoporous materials, *Chem. Eng. Technol*., vol. 25, pp. 769-778, **2002**.
[3] Perez-Ramırez J., Christensen Claus H, Egeblad K., Christensen Christina H., Groen J. C., Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design, *Chem. Soc. Rev*., vol. 37, pp. 2530-2542, **2008**.
[4] Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Куликовская Н.А., Пармон В.Н., Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидови иерархических цеолитов, *Катализ в промышленности*, т. 4, стр. 23-32, **2012**

.

Исследование возможности ускорения процесса лазерного осаждения меди методом введения окисляющих компонентов

Семенок Д.В., Сафонов С.В., Кочемировский В.А.

Химический факультет СПбГУ , 198504, Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр. 26,

dsemenok@yandex.ru

Получение медных структур на поверхности оксидных стекол и других диэлектриков при помощи метода термоиндуцированного лазерного осаждения металла перспективно для создания технологии производства и ремонта печатных плат и устройств микрокоммутации высокого класса точности. Недостатком структур, получаемых методом лазерного осаждения, является их низкая электрическая проводимость при использовании традиционных автокаталитических растворов химического меднения, из которых медь осаждается по реакции [1].

$$CuL^{(n-2)-} + 2HCHO + 4OH^- \rightarrow Cu^0 + L^{n-} + H_2 + 2HCOO^- + 2H_2O$$

В последних работах, при использовании в качестве альтернативных восстановителей многоатомных спиртов (ксилит, сорбит и глицерин), получены плотные осадки с высокой электропроводностью [2]. В результате лазерно-индуцированного восстановления меди полиолами образуется мелкодисперсный осадок (размер кристаллов от 100 до 500 нм. Нанокристаллы плотно упакованы, что обеспечивает высокую электрическую проводимость. Однако, недостатком проведенных ранее работ является низкая скорость сканирования лазерным лучом поверхности диэлектрика с целью получения токопроводящих структур (0.0025 мм/с), что затрудняет практическое применение метода лазерного осаждения.

В настоящей работе показано, что значительное увеличение скорости лазерного осаждения может быть достигнуто путем введения в раствор для ЛОМР окислительных добавок ($KMnO_4$, K_2MnO_4 , K_2CrO_7). Данная работа проведена с целью оптимизации сочетания «автокаталитический раствор - окислительная добавка».

В результате большого числа экспериментов эмпирически выявлены следующие оптимальные сочетания, см. таблица 1.

Результаты, представленные в табл.1 демонстрируют, что введение окислительных добавок в раствор меднения позволяет увеличить скорость лазерного осаждения меди в 4-8 раз.

Таблица 1. Минимальные концентрации окислительных добавок, скорости осаждения и проводимость, обеспечивающие осаждение токопроводящих структур.

Окислительная добавка	Состав раствора	Скорость сканирования, мм/с	Электропроводность на 1 см длины
K_2MnO_4 0.0025 М	$CuCl_2$ – 0.01 М Edta – 0.011М NaOH – 0.05 М Ксилит – 0.075 М	0.01	20 Ом
$KMnO_4$ 0.0025 М	$CuCl_2$ – 0.01 М Tart – 0.03 М NaOH – 0.05 М 1,3-Бутандиол – 2 М	0.01	10 Ом
$K_2Cr_2O_7$ 0.0025 М	$CuCl_2$ – 0.01 М Tart – 0.03 М NaOH – 0.05 М Этанол – 1.5 М	0.02	8 Ом

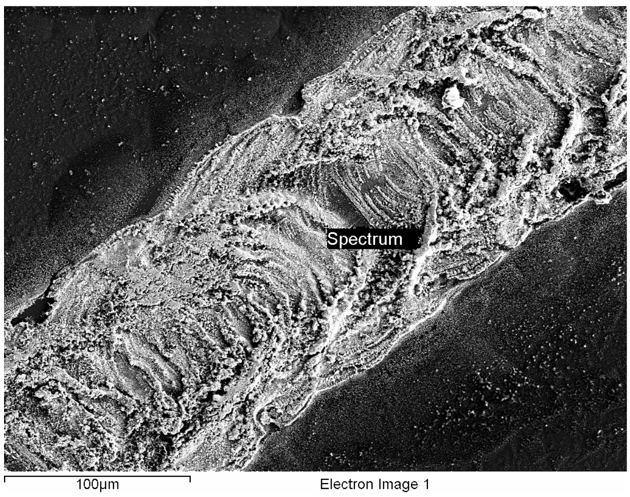


Рис. 1. SEM-изображение медной структуры на поверхности оксидного стекла.

Исследование полученных на поверхности оксидного стекла структур методами сканирующей электронной микроскопии и EDX подтверждает, что металлические структуры имеют качественную топологию (Рис. 1) и состоят из меди (Рис. 2).

Была выдвинута гипотеза, объясняющая влияние окислительных добавок. Предполагается, что механизм влияния может быть связан с образованием альдегидов из спиртов под действием сильных окислителей. Полученные в локальной зоне реакции альдегиды вступают в автокаталитическую реакцию восстановления меди.

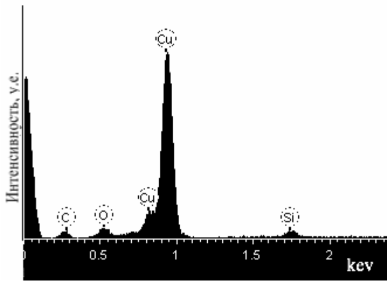


Рис. 2. EDX-спектр обозначенной на рис.1 области медной структуры.

Благодарности

Авторы выражают благодарность МРЦ СПБГУ «Нанотехнологии» за SEM и EDX анализ.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП «Кадры», контракт №П484 от 13.05.2010.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Кочемировский В.А., Менчиков Л.Г., Сафонов С.В., Бальмаков М.Д., Тумкин И.И., Тверьянович Ю.С., Лазерно-индуцированное осаждение металлов: реакции в растворе и активация диэлектрических поверхностей, *Успехи химии*, т. 80, №9, с. 905-920, **2011**.

[2] Kochemirovsky V.A., Menchikov L.G., Logunov L.S., Safonov S.V., Tumkin I.I., Timoshenko V.V., Tveryanovich Yu.S.. Sorbitol as an efficient reducing agent for laser-induced copper deposition. *Applied Surface Science* (in press).

Каталитически активные нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al

Степанова К.В., Кокатев А.Н.

Карельская государственная педагогическая академия, 185680 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 17

lady.cristin4ik@yandex.ru

Экологические проблемы, возникающие при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания в автомобилях связаны, во-первых, с неполным сгоранием топлив в цилиндрах, что приводит к образованию токсичных компонентов (CO, NO_x, углеводородов, альдегидов, сажи, SO_2 и др.), а во-вторых, с невозможностью полной очистки выхлопных газов известными каталитическими нейтрализаторами. Наиболее эффективные из последних, как правило, включают в себя металлы платиновой группы. Кроме того, технологии изготовления носителей керамических катализаторов и его модификаций, а также активных слоев достаточно трудоемкие и многостадийные. По этой причине проблема разработки новых каталитических материалов является высоко актуальной.

Одним из возможных путей создания новых нанокаталитических материалов является применение самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок с высокой удельной поверхностью. Использование для анодирования жаропрочных сплавов системы Ti-Al может открыть перспективы разработки автомобильных катализаторов с характеристиками, превосходящими существующие аналоги. В данной работе предлагается технология получения новых наноструктурированных каталитических материалов. Идея состоит в том, чтобы использовать жаропрочный спеченный порошок сплава титан-алюминий, изначально имеющий высокую удельную поверхность, затем увеличить удельную поверхность и, соответственно, каталитическую активность материала формированием на поверхности слоя самоорганизованного нанопористого анодно-оксидного покрытия**.**

Целью работы являлось изучение особенностей формирования наноструктурированных оксидных плёнок на поверхности спеченного порошкового сплава Ti-40%Al во фторсодержащих электролитах, а также анализ структурных превращений в оксидных пленках при термических воздействиях в вакууме и на воздухе.

Объектами исследования являлись образцы из прессованного порошка сплава Ti-40% Al, с удельной поверхностью 1600 $см^2$/г. В дальнейшем такие образцы будут именоваться объемно-пористыми образцами (ОПО).

В качестве электролитов использовались водный раствор 10% H_2SO_4 + 0.15%HF, а также безводный электролит $C_2H_4(OH)_2$ + 0.25%NH_4F.

Морфология поверхности полученных пленок исследовалась с помощью сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кроме того, было проведено исследование влияния термического воздействия на структуру пленок с применением инфракрасной Фурье спектроскопии (ИКФС) и рентгеноструктурного анализа (РСА).

Из вида кинетических зависимостей роста оксидных пленок были установлены оптимальные условия анодирования ОПО сплава Ti-40% Al, позволяющие получить кинетические зависимости $j_a(t)$ и $U_a(t)$, типичные для формирования самоорганизованных нанопористых оксидных пленок: гальваностатический режим (ГСР) при j_a = 0.2 мА/см^2 в водном фторсодержащем электролите 10%H_2SO_4+0.15%HF и в вольтстатическом режиме (ВСР) при U_a = 60В в безводном фторсодержащем электролите $C_2O_2H_6$+0,25%NH_4F.

На следующем этапе было выполнено изучение мезоскопической структуры сплава до и после анодирования. Как видно из рисунка 1а, размер частиц порошка, из которого получены образцы, лежат в диапазоне от 2 до 20 мкм, при преобладании мелкодисперсной фазы. После анодирования при оптимальных условиях в электролите 10%H_2SO_4 + 0,15%HF на поверхности частиц порошка четко проявляется нанопористый рельеф оксида с размерами пор порядка 40 нм (Рис. 1б).

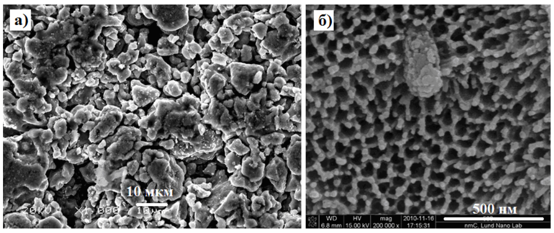


Рис. 1 СЭМ-изображения поверхности порошковых образцов сплава Ti-40% Al до (а) и после (б) анодирования при j_a = 0.2мА/см^2 в течение 85 мин в 10%H_2SO_4 + 0.15% HF.

Оценка удельной поверхности, сделанная исходя из размера пор и толщины оксидного слоя в 500 нм, дает величину удельной поверхности оксидированного сплава 500 м^2/г, что выше по сравнению с исходным образцом, удельная поверхность которого составляла $1.6 \cdot 10^3$ см^2/г. Очевидно, что увеличение толщины нанопористого оксидного слоя повлечет за собой сначала и увеличение удельной поверхности. Однако необходимо учесть, что одновременно с ростом толщины оксида будет происходить и сглаживание рельефа поверхности. С учетом размера отдельных частиц оптимальная толщина оксидного слоя не должна превышать 0.5-1 мкм.

Также было выполнено изучение мезоскопической структуры ОПО сплава после анодирования в безводном электролите $C_2O_2H_6$+0,25%NH_4F. На поверхности анодированных образцов наблюдался слой этиленгликоля толщиной до 0,5 мкм, под которым выявлялся нанопористый рельеф с размерами пор 40-80 нм.

Из литературных данных [1-2] известно об улучшении каталитической способности анодных нанотрубчатых диоксидов титана при переходе от аморфного состояния к поликристаллическому со структурой анатаза. В связи с этим после подтверждения нанопористой структуры оксидной пленки с высокой удельной поверхностью в результате анодирования ОПО было проведено исследование влияния термического воздействия на структуру пленки с применением комплекса экспериментальных методов: СЭМ, АСМ, ИКФС и РСА. Объектами исследования являлись анодные оксидные пленки, сформированные на ОПО сплава Ti-40% Al до и после термического воздействия на воздухе и в вакууме.

Результаты исследований методом АСМ позволяют предположить сохранение нанопористой структуры отожженных образцов при отжиге в диапазоне от 280^{o}C до 820^{o}C, несмотря на переход в кристаллическое состояние. Микроскопическое изучение изменений пленок в результате отжига (методами СЭМ и АСМ) показало, что происходит увеличение удельной поверхности образца, а соответственно и усиление каталитической активности.

На дифрактограмме неокисленного порошкового образца присутствуют отражения, соответствующие фазе γ-TiAl и слабые следы фазы $TiAl_3$. После анодирования новых дифракционных максимумов не появилось, что, скорее всего, обусловлено рентгеноаморфностью оксида. На всех дифрактограммах отожженных анодированных ОПО присутствуют отражения, соответствующие фазе γ-TiAl. После термообработки в вакууме порошкового сплава при 280^{o}C заметных изменений в рентгенограммах образцов выявлено не было, что может быть обусловлено или малой толщиной оксида, или сохранением его рентгеноаморфности. Можно предположить, что отжиг в вакууме при температуре 280^{o}C недостаточен для кристаллизации оксидной пленки, сформированной на ОПО сплава Ti-40% Al. При увеличении температуры отжига до 820^{o}C наряду с отражениями от металлической подложки наблюдаются дополнительные дифракционные линии малой интенсивности, соответствующие кристаллической модификации диоксида титана – анатаза, что свидетельствует о прошедшей кристаллизации оксидной пленки. Следов от высокотемпературной модификации TiO_2, рутила, не выявлено. Однако на рентгенограмме порошкового сплава также был обнаружен целый ряд слабоинтенсивных отражений, которые относятся к кристаллическим модификациям оксидов алюминия Al_2O_3 (α и γ), а также имеются следы фаз Ti_2O_3 и TiO.

Отжиг на воздухе при 820^{o}C приводит к появлению дифракционных линий соответствующих модификации TiO_2 – рутила, что свидетельствует о продолжении кристаллизации оксидной пленки. Кроме того, имеются следы фазы Al_2TiO_5.

Преобразование исходно аморфной оксидной пленки в кристаллическую фазу при отжиге в диапазоне температур 700-820^oC также обнаружено при исследовании ИК-спектров поглощения.

Таким образом, с применением целого комплекса методов исследования показано, что в результате термического воздействия на воздухе и в вакууме при температурах 700-820^oC происходит кристаллизация исходно аморфной нанопористой оксидной пленки, сформированной на порошковом сплаве Ti-40% Al, с образованием совокупности кристаллических модификаций оксида титана – анатаза и рутила – и оксидов алюминия – α- и γ-Al_2O_3 – при сохранении целостности пленки.

Результаты работы показывают перспективность дальнейших исследований по использованию разработанного нанопористого материала на основе жаропрочного объемно-пористого сплава Ti-40%Al в качестве каталитического преобразователя выхлопных газов автомобилей различных типов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. КГПА Яковлевой Наталье Михайловне за помощь в выполнении работы, а также главному физику ИГ КНЦ РАН Сазоновой И.С. за помощь в проведении рентгеноструктурного анализа образцов.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ghicov A., Macak J. M., Tsuchiya H., Kunze J. TiO_2 nanotube layers: Dose effects during nitrogen doping by ion implantation, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 419, pp. 426-429, **2006**.

[2] Hahn R., Stergiopoulus T., Macak J. M., Tsoukleris D., Kontos A. G. Efficient solar energy conversion using TiO_2 nanotubes produced by rapid breakdown anodization – a comparison, *Phys. stat. sol.*, vol. 1, no. 4, pp. 135-137, **2007**

.

Влияние реакционной среды на структуру и каталитические свойства 2% Pt/γ-Al_2O_3 катализатора в реакции окисления монооксида углерода

Шутилов А.А., Зенковец Г.А.

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

alshut @catalysis.ru

Металлы платиновой группы широко используются в качестве катализаторов в различных промышленно важных процессах и нейтрализаторах выхлопных газов автотранспорта. Например, известно, что нанесенные Pt/γ-Al_2O_3 катализаторы характеризуются высокой каталитической активностью в реакции окисления CO. К сожалению, в ходе эксплуатации активность катализаторов может значительно снижаться. Например, при движении автомобиля на трассе температура выхлопов может достигать 800-1000°C, что, в свою очередь, приводит к спеканию частиц платины и снижению каталитической активности. Однако, в литературе отмечается увеличение каталитической активности образцов, подвергнутых термостарению, с увеличением длительности испытания Pt/γ-Al_2O_3 катализаторов как в окислении CO, так и для ряда других каталитических реакций, однако природа такого явления пока мало понятна.

Данная работа направлена на исследование влияния реакционной среды на структуру и каталитические свойства нанесенных 2% Pt/γ-Al_2O_3 в реакции окисления CO с целью установления причин увеличения каталитической активности исследуемых катализаторов.

На рис.1 приведены каталитические свойства образца 2% Pt/γ-Al_2O_3, подвергнутого термостарению при 800°C в течение 12 часов в смеси воздуха с водяным паром (10% H_2O), после одного цикла испытания (№1) и этого же образца после четырех циклов испытания (№2). Испытания катализаторов в реакции окисления CO в CO_2 были проведены при следующем составе реакционной смеси (% об.): 0.20% CO, 0.01% C_2H_4, 12%O_2, 1%H_2O, остальное He. Из рисунка видно, что каталитическая активность исследуемого катализатора значительно возрастает с увеличением длительности испытания. На этом катализаторе конверсия CO, равная 50%, достигается при температуре 165.2°C. В то же время, как для исходного образца такой же уровень конверсии CO достигается при 175.6°C. Это может быть обусловлено как изменением структуры частиц платины, так и уменьшением их размера.

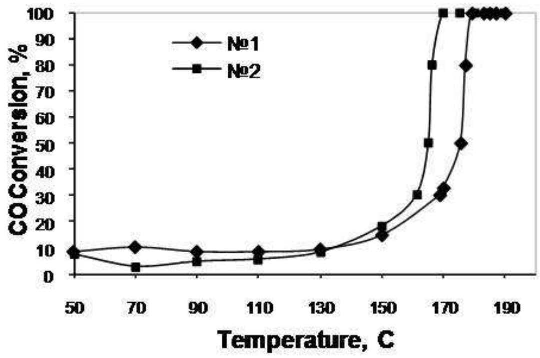


Рис. 1. Каталитические свойства исходного катализатора (№1) и после 4 циклов испытания в реакционной среде (№2).

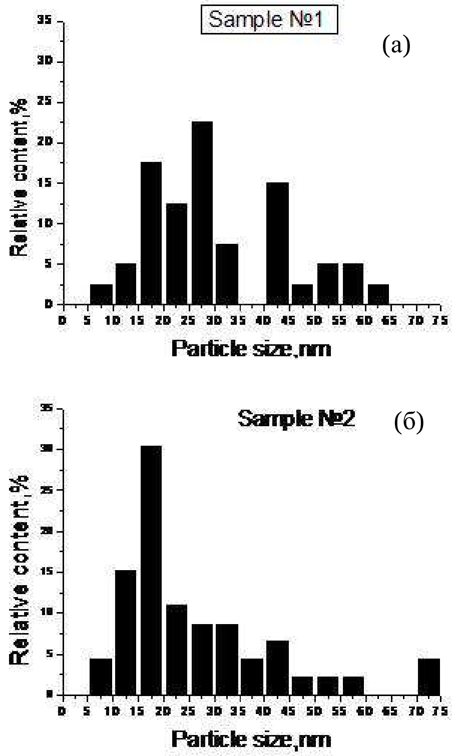


Рис. 2. Распределение размера частиц по размерам для катализатора 2% Pt/γ-Al_2O_3 исходного (20156-2-6) (а) и этого же катализатора после работы в реакционной смеси 4 цикла (19663-52-2) (б).

По данным электронной микроскопии, на рис.2 приведены гистограммы, описывающие распределение частиц Pt по размерам в исследуемых образцах. Видно, что гистограммы различны. Для исходного образца (№1) наибольшее количество частиц имеет размер 20-50 нм, хотя есть как более крупные, так и более мелкие частицы. Доля частиц с размером менее 20 нм не превышает 25%. В то же время после проведения 4 циклов испытания в реакционной среде (образец №2) доля мелких частиц с размером менее 20 нм возрастает примерно в 2 раза, одновременно снижается доля частиц с размером 20-50 нм и доля более крупных частиц.

По данным РФА размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц платины, определенный по формуле Шеррера с использованием полуширины дифракционных пиков Pt 1.1.1 в обоих катализаторах практически одинаков и составляет 27-30 нм. В то же время как следует из гистограмм, полученных из данных электронной микроскопии, доля частиц платины меньшего размера значительно возрастает при длительной обработке катализатора реакционной смесью.

Как видно из электронномикроскопических снимков (рис.3*а*), частицы платины с размерами более 30 нм содержат большое количество дефектов. Они наноструктурированы и представляют собой крупные кристаллиты платины, образованные сросшимися некогерентно между собой более мелкими кристаллами платины различного размера и формы. В результате такого срастания в частице платины образуется множество достаточно протяженных межблочных границ. Частицы с размером 20 нм и менее в этом катализаторе также наноструктурированы, частиц с регулярной структурой встречается очень мало. Однако, как видно из рис.3*б*, их структура более простая. Это частицы, состоящие из 2-3 более мелких частиц, а протяженность межблочных границ в них в силу их небольшого размера также небольшая. В обоих случаях наиболее развитыми гранями, выходящими на поверхность являются грани Pt (111) и (100).

В катализаторе 19663-52-2 форма больших частиц менее сложная, хотя они также являются наноструктурированными. Например, встречается достаточно большое количество треугольных частиц с наиболее развитой гранью платины, выходящей на поверхность, Pt (111) (рис.4*а*). Более мелкие частицы платины с размером около 20 нм также являются наноструктурированными (рис.4*б*).

Таким образом, из полученных данных можно заключить, что увеличение активности нанесенного 2% Pt/γ-Al_2O_3 катализатора в реакции окисления CO при длительной работе в реакционной среде обусловлено значительным увеличением доли более мелких частиц платины (с размером менее 20 нм). Это обусловлено разрушением по межблочным границам наноструктурированных частиц платины с размером более 20 нм, состоящих из сросшихся между собой кристаллитов платины. Такое разрушение, вероятно, обусловлено уменьшением прочности единичного контакта кристаллита платины в области межблочной границы, обусловленное адсорбцией компонентов реакционной смеси. Разрушение крупных частиц платины в целом приводит к изменению структуры частиц платины, что в свою очередь приводит к уменьшению прочности связи адсорбированного CO на кристаллитах платины и увеличению каталитической активности.

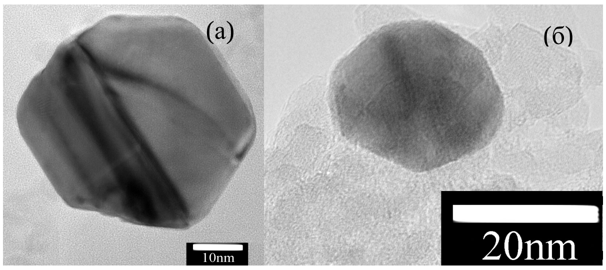


Рис. 3. Форма и размер частиц платины размером более 30 нм (*а*) и около 20 нм (*б*) в исходном катализаторе №1.

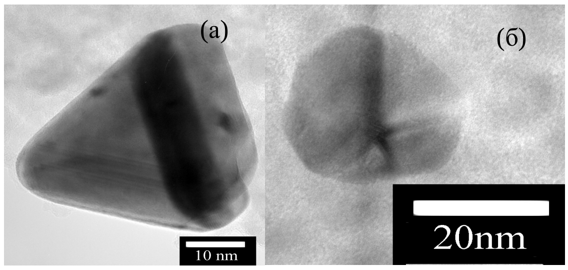


Рис. 4. Форма и размер частиц платины размером более 30 нм (*а*) и около 20 нм (*б*) в катализаторе после4-х циклов работы в реакционной смеси (№2).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Боронину А.И., Просвирину И.П, Цыбуле С.В., и Крюковой Г.Н. за проведение физико-химических исследований катализаторов.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-6688.2012.3)

Применение и развитие хемосорбционных методов для исследования нанесенных каталитических систем: $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, Pt/C, Ag/SiO_2

Яковина О.А., Афанасьев Д.С., Каприелова К.М., Лисицын А.С.

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

gorgi@mail.ru

Методы исследования гетерогенных катализаторов, основанные на хемосорбции или титровании адсорбированных атомов/молекул, позволяют получать ценную информацию о состоянии активного компонента в катализаторах, в частности, о величине активной поверхности или доле атомов металла, находящихся на поверхности кристаллитов (дисперсности). Они привлекают относительной простотой, чувствительностью и возможностью быстрого тестирования катализаторов. Вместе с тем, при их использовании возникает ряд проблем, обусловленных сильной зависимостью результатов от условий хемосорбционных измерений и условий предварительной обработки образцов. По этой причине, более надежными считаются данные электронной микроскопии, РФА, EXAFS и других альтернативных методов.

Мы представляем некоторые результаты, полученные при исследовании трех важных в практическом плане каталитических систем. Работа выполнена с использованием импульсного метода хемосорбции, который в данных случаях оказывается более удобным и информативным, чем обычно применяемый статический метод. Помимо прочего, импульсная методика позволяет совместить хемосорбционные измерения с проведением температурно-программируемого восстановления (ТПВ), окисления (ТПО) или десорбции (ТПД) и, тем самым, обеспечивает дополнительные возможности для интерпретации получаемых результатов.

$Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$. Данная система служит основой для всех катализаторов риформинга нефтяных фракций в производстве высокооктанового бензина, что подчеркивает ее значимость для современного катализа. Вместе с тем, характерной особенностью катализаторов риформинга является низкое содержание и ультрадисперсное состояние нанесенной платины – за границей или на границе применимости большинства физических методов исследования. Малоинформативной оказывается и хемосорбция, если применять ее в стандартных вариантах. (Ультрадисперсность означает 100% дисперсность нанесенных кластеров, и изменение их размера практически не отражается на адсорбционной емкости катализатора.) Мы обнаружили, что для малых кластеров Pt (<1нм) нарушается постоянство адсорбционной емкости по H_2 и O_2 при многократном H_2-O_2 или O_2-H_2 титровании (Рис.1а). На основе этого разработана методика, позволяющая быстро и количественно оценивать влияние различных условий на адсорбционные и каталитические свойства образцов (Рис. 1б). Исследован эффект носителя, природы предшественника металла (H_2PtCl_6 и $H_2Pt(OH)_6$), содержания нанесенного компонента, температуры восстановления и некоторых других факторов.

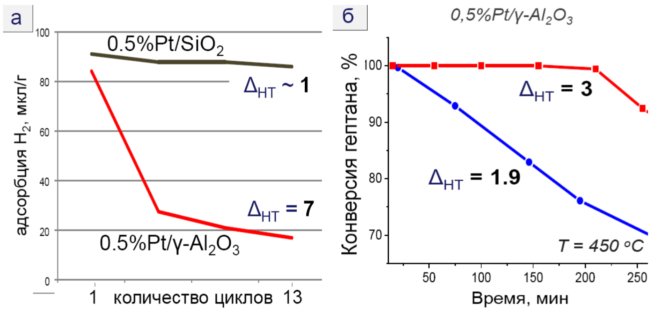


Рис. 1. Изменение адсорбционной емкости по водороду при многократном H_2-O_2 титровании образцов, содержащих кластеры Pt <1нм (0.5Pt/γ-Al_2O_3) и обычные наночастицы Pt размера ~2нм (0.5Pt/SiO_2) (а). Степень отклонения адсорбционной емкости от теоретического значения ($\Delta_{HT}=HT_{эксп}/HT_{теор}$) для кластеров Pt зависит от условий приготовления катализаторов и отражается на каталитических свойствах образцов в реакции риформинга гептана (б).

Pt/C. Pt катализаторы на углеродных носителях незаменимы в процессах тонкого органического синтеза и особенно интенсивно исследуются в последнее время для применения в химических источниках тока (Fuel Cells). Катализаторы данного типа синтезируют, как правило, при низкой температуре в водных растворах, что, наряду с природой носителя, накладывает ограничения на условия хемосорбционных измерений (нежелательность высокотемпературных обработок).

Мы представляем результаты исследования различными методами Pt/C катализаторов, полученных гидролитическим и восстановительным осаждением платины (из растворов H_2PtCl_6) на микропористые и мезопористые активированные угли, а также сажи. Будут рассмотрены восстанавливаемость нанесенных частиц оксида платины, условия тестирования образцов методом хемосорбции, целесообразность проведения окислительной очистки металлической поверхности, а также преимущества хемосорбции и ТПВ перед другими методами. Пример дан на рисунке 2.

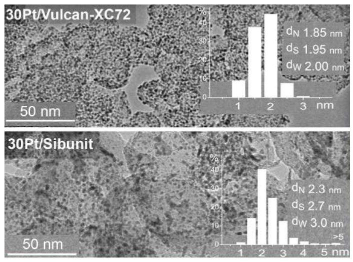


Рис. 2. Характерный вид образцов 30%Pt/Vulcan-XC72 (*сверху*) и 30%Pt/Sibunit (*снизу*) в электрон-микроскопических снимках. Дисперсность Pt по данным TEM ~55 и 40%, соответственно, тогда как хемосорбция CO дает значения 33 и 40%. Это указывает на блокировку значительной части Pt в порах первого носителя (недоступность для молекул адсорбата и, следовательно, реагентов в каталитических реакциях).

Ag/SiO_2. Интерес к серебряным катализаторам резко возрос в последнее десятилетие в связи с обнаруженной возможностью их использования в самых разнообразных химических процессах взамен значительно более дорогих катализаторов с платиновыми металлами. В данном случае, использование хемосорбционных методов встречает еще большие трудности, и они применяются значительно реже, чем для Pt катализаторов. Мы оценили применимость известных хемосорбционных методик для изучения Ag катализаторов на силикагеле, который считается инертным носителем, не способным к сильному взаимодействию с нанесенным компонентом. Катализаторы были получены термическим разложением нанесенного предшественника (нитрат серебра) в окислительной или восстановительной среде, при использовании ряда исходных силикагелей, отличавшихся текстурой и удельной поверхностью, а также прошедших дополнительную обработку (прокалка при 700^{o}C). Размер полученных частиц Ag, определенный с помощью титрования предадсорбированного кислорода водородом (HT) при 170 ^{o}C, соответствовал результатам TEM и XRD. Метод HT позволил оценить влияние условий приготовления катализаторов на состояние активного компонента и получить катализаторы, которые превосходят по активности в низкотемпературном окислении CO все описанные к настоящему времени Ag катализаторы (подробнее – доклад Афанасьева Д.С.). Вместе с тем, корректная интерпретация полученных этим методом данных стала возможной только благодаря одновременному применению методов ТПД и ТПВ. Последние показали, что по отношению к серебру силикагель не является инертным носителем (Рис. 3). Предварительные обработки силикагеля, не изменяя его удельную поверхность и текстуру, способны оказывать такое же сильное воздействие на свойства конечных образцов, как и обработки образцов с нанесенным предшественником металла. При этом главным фактором оказывается концентрация поверхностных силанольных групп.

Таким образом, из приведенных выше данных видно, что именно хемосорбция позволяет получить наиболее важную информацию о катализаторе. Вместе с тем, проведение исследований с применением этого метода требует особого подхода для каждого типа катализатора. Для Pt/γ-Al_2O_3 систем необходимо учитывать, что они содержат сверхмалые кластеры металла, которые, как известно, отличаются особым электронным состоянием и занимают промежуточное положение между обычными частицами и атомами металла. На адсорбционные свойства Pt/C катализаторов может влиять блокировка частиц в порах носителя, а также загрязнение нанесенного металла компонентами носителя. Сложность интерпретации хемосорбционных данных для Ag/SiO_2 обусловлена сильным взаимодействием серебра с носителем.

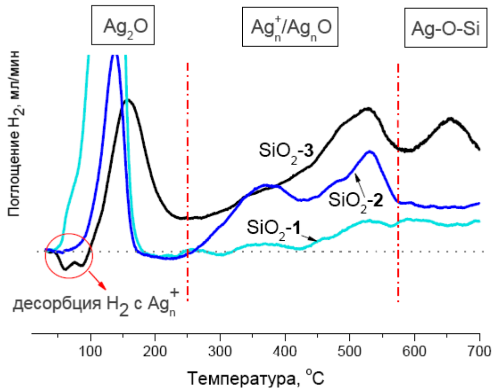


Рис. 3. Примеры кривых ТПВ, полученных для образцов 4%Ag/SiO_2 после разложения нанесенного $AgNO_3$ (O_2, 500 °C). С помощью ТПВ, а также ТПД-O_2 и -H_2 показано, что на поверхности силикагеля могут быть получены различные формы оксида серебра (AgO*x*; *x*→0.5), включающие стабильные высокодисперсные частицы с прочной связью Ag-O, катионные кластеры Ag_n^+, металлические частицы и Ag-O-Si соединения, концентрация и размер которых зависят от типа носителя и содержания серебра.

630117, Новосибирск, ул. Арбузова 1/1
(383) 332-41-37, 332-80-42
(499) 346-39-14

Ростбиохим
lab@rbchem.ru www.rbchem.ru

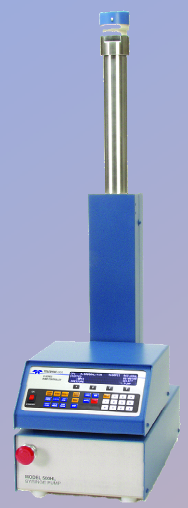
Высококачественное оборудование высокого давления для науки и промышленности

ШПРИЦЕВЫЕ НАСОСЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

TELEDYNE ISCO
A Teledyne Technologies Company

Ведущий мировой производитель шприцевых насосов высокого давления, обладатель многочисленных патентов

Когда нужна надежность и точность...



- Более чем 40-летний опыт производства шприцевых насосов
- Совершенная, отработанная до мелочей конструкция
- Исключительная надежность в работе, минимум технического обслуживания
- Выдающийся рабочий диапазон:
  - максимальное рабочее давление: от 138 до 1380 бар для разных моделей
  - скорость подачи: от 0,00001-25 до 0,1-408 мл/мин. для разных моделей
- Полное отсутствие пульсаций потока
- Высочайшая точность дозирования заданного объема
- Способны работать с самыми различными субстанциями:
  - водные и органические среды
  - агрессивные жидкости
  - сжиженные газы
  - сверхкритические флюиды
  - суспензии и пасты
  - нагретые жидкости
  - вязкие жидкости

- Насосы серии D с объемом цилиндра от 65 до 1000 мл
- Насосы специальной серии HL – для работы во взрывоопасных зонах
- Комплексы из двух или трёх насосов для непрерывной подачи
- Широкий выбор дополнительных опций:
  - рубашки для термостатирования цилиндра
  - теплоизоляция цилиндра
  - термостойкие (до 200^{o}C) компоненты насоса
  - коррозионно-стойкое исполнение
  - уплотнения поршня для различных задач
- Возможно изготовление нестандартных насосов

630117, Новосибирск, ул. Арбузова 1/1
(383) 332-41-37, 332-80-42
(499) 346-39-14

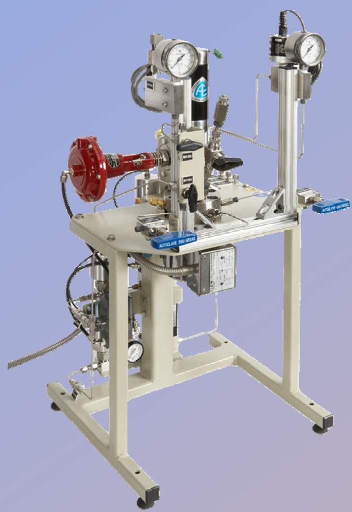
Ростбиохим
lab@rbchem.ru www.rbchem.ru

Высококачественное оборудование высокого давления для науки и промышленности

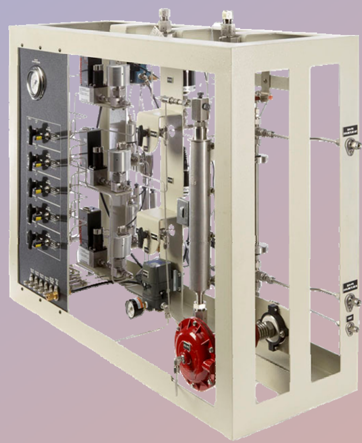
РЕАКТОРЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Autoclave Engineers

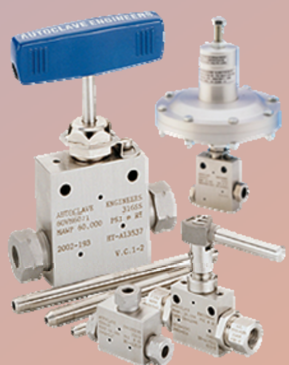
Признанный мировой лидер в производстве оборудования высокого давления с более чем 60-летним опытом



- **Сосуды высокого давления (автоклавы)**
  - объем от нескольких миллилитров до тысяч литров
  - давление от 150 до 4000 бар
  - температура до 760°C и даже выше
- **Магнитные муфты и приводы MagneDrive®** для подвода вращения в реакторах с перемешиванием, эта конструкция была впервые в мире разработана инженерами Autoclave Engineers в 1958 году.
  - от компактных лабораторных до промышленных
  - высокий вращающий момент (до 80 Н-м)
  - абсолютная герметичность при отсутствии динамических уплотнений
- **Лабораторные реакторы с перемешиванием**
  - от компактных мини-реакторов (25 мл) до больших напольных (8 литров и более)
  - давление: от 150 до 1000 бар при температурах до 700°C
  - высочайшая гибкость комплектации
  - уплотнения металл-металл во всех портах



- **Каталитические реакторы**
  - неподвижные или вращающиеся корзины для катализаторов
- **Проточные реакторные системы**
  - на основе трубчатого реактора
  - все стадии процесса в одной установке
- **Реакторные системы по заказу**
  - изготовление нестандартных реакторов
  - интегрирование дополнительного оборудования
  - полная автоматизация систем
  - практически неограниченные возможности



- **Арматура высокого давления**
  - рабочие давления до 10,000 бар
  - игольчатые вентили, запорные и тонкой регулировки
  - клапаны с пневмоприводом
  - шаровые краны, ручные и с электроприводом
  - трубки, фитинги и переходники
  - предохранительные устройства
  - обратные клапаны и фильтры

Секция 2
«Физико-химические основы каталитических процессов»

Исследование кинетики гидрирования подсолнечного масла на катализаторе Pd/C. Определение параметров кинетической модели

Абдуллина Р.М., Воропаев И.Н., Романенко А.В., Чумаченко В.А.

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

arimma@ngs.ru

Процесс парциального каталитического гидрирования растительных масел используется для повышения их стойкости к окислению при хранении и переработке путем изменения консистенции и повышения температуры плавления продуктов, так называемых саломасов. Комплексной характеристикой органолептических свойств получаемых саломасов является температурная зависимость содержания в них твердых триглицеридов (ТТГ). Экспериментально показано, что даже небольшие изменения йодного числа и концентрации *транс*-изомеров в саломасе оказывают значительное влияние на форму кривой содержания ТТГ [1]. Поэтому для целенаправленного получения продуктов с заранее заданными свойствами необходимо достоверное определение жирнокислотного состава саломасов в зависимости от условий проведения процесса.

Целью настоящей работы явились выбор кинетической модели, адекватно описывающей каталитический процесс парциального гидрирования подсолнечного масла, и определение параметров кинетической модели.

В экспериментах использовали синтезированный в ИК СО РАН порошковый катализатор 1.0 масс.% Pd/Сибунит с удельной поверхностью (БЭТ) 358 м^2/г и средним диаметром пор 6 нм, который показал высокую эффективность в гидрогенизации растительных масел.

В литературе рассматривается множество кинетических моделей, отличающихся как механизмом реакции, так и степенью детализации компонентного состава реакционной среды. Методом газовой хроматографии нами был выполнен количественный анализ жирнокислотного состава исходного масла и продуктов его гидрирования. Было показано, что подсолнечное масло и полученные саломасы включают триглицериды насыщенных жирных кислот: пальмитиновой (C16:0), стеариновой (C18:0), а также *цис/транс*-изомеры ненасыщенных кислот: олеиновой (C18:1$_{cis}$), элаидиновой (C18:1$_{trans}$), линолевой (C18:2$_{cis}$ и C18:2$_{\mathrm{trans}}$). Нами была выбрана схема [2], учитывающая реакции гидрирования и структурную изомеризацию этих ненасыщенных кислот:

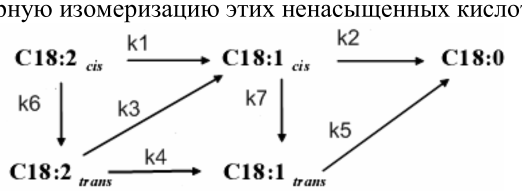


Рис. 1. Схема гидрирования подсолнечного масла.

Для описания модели были введены следующие допущения:

1) процесс лимитируется химической реакцией;
2) все реакции имеют первый порядок по компоненту;
3) ввиду большого избытка водорода в системе, его концентрация считается постоянной.

Для решения системы дифференциальных уравнений (1), описывающей превращение компонентов согласно выбранной схеме реакции, была составлена программа расчета на языке Scilab. Поиск параметров приведенной ниже системы уравнений производился методом решения обратной кинетической задачи. Константы скоростей реакций подбирались таким образом, чтобы погрешность расчета, ε, определенная по формуле (2), была минимальной.

$$
\begin{cases}
\dfrac{d[C18:2cis]}{dt} = m\left(-k_1[C18:2cis]-k_6[C18:2cis]\right) \\
\dfrac{d[C18:1cis]}{dt} = m\begin{pmatrix} k_1[C18:2cis]-k_2[C18:1cis]+ \\ +k_3[C18:2trans]-k_7[C18:1cis] \end{pmatrix} \\
\dfrac{d[C18:0]}{dt} = m\left(k_2[C18:1cis]+k_5[C18:1trans]\right) \\
\dfrac{d[C18:2trans]}{dt} = m\begin{pmatrix} k_6[C18:2cis]-k_3[C18:2trans]- \\ -k_4[C18:2trans] \end{pmatrix} \\
\dfrac{d[C18:1trans]}{dt} = m\begin{pmatrix} k_7[C18:1cis]+k_4[C18:2trans]- \\ -k_5[C18:1trans] \end{pmatrix}
\end{cases} \quad (1)
$$

где m – содержание Pd в системе, $г_{Pd}/кг_{масла}$; k_i (i = 1-7) – константы скоростей реакций, $кг_{масла}/(г_{Pd}\ мин)$.

$$
\varepsilon = \sqrt{\sum_i \left(C_{эксп,i} - C_{расч,i}\right)^2} \quad (2)
$$

где $C_{эксп,\,i}$ и $C_{расч,\,i}$ – измеренное и расчетное содержание i-го компонента в смеси, мас.%.

Методика кинетического эксперимента состояла в следующем: 50 г подсолнечного масла и 5 мг растертого катализатора загружали в статический реактор "4566 Mini Parr", реакционную смесь нагревали в атмосфере N_2 до заданной температуры, вытесняли водородом азот, включали мешалку, что соответствовало началу реакции. Эксперименты проводили при следующих условиях: температура (T) - 140 и 190°C, давление H_2 (P) - 2 и 5 атм, интенсивность перемешивания суспензии - 1500 об./мин.

Для каждого температурного режима был определен набор констант скоростей реакций. Далее были рассчитаны предэкспоненциальные множители и энергии активации.

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных, полученных при P = 2 атм и T = 140°C, в графическом виде приведены на рисунке 2.

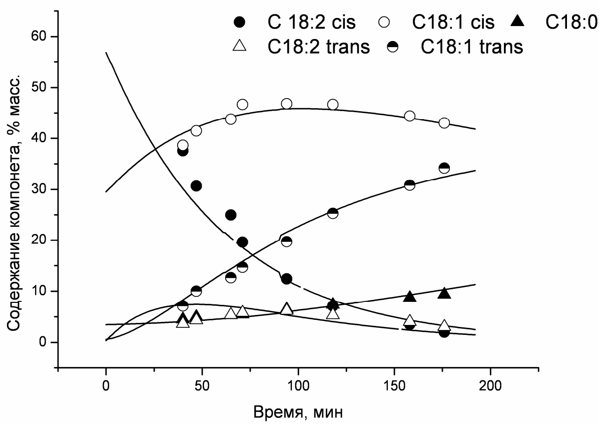


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных при T=140°C и P=2 атм.

Дополнительно были проведены эксперименты по гидрированию подсолнечного масла при давлении 2 атм и «промежуточной» температуре 160°C. Рассчитанные константы были подставлены в систему дифференциальных уравнений (1) для определения динамики процесса. Из этих экспериментов следует, что в рамках используемой модели наблюдается удовлетворительная корреляция между расчетными и экспериментальными данными по характеру изменения во времени компонентного состава продуктов гидрирования подсолнечного масла.

Сопоставление всего массива экспериментальных данных с расчетом приведено на рис. 3. Значение коэффициента достоверности R^2 показывает степень соответствия трендовой модели исходным данным: чем оно ближе к единице, тем точнее модель описывает имеющиеся данные. В условиях эксперимента значение коэффициента R^2 оказалось 0,9841.

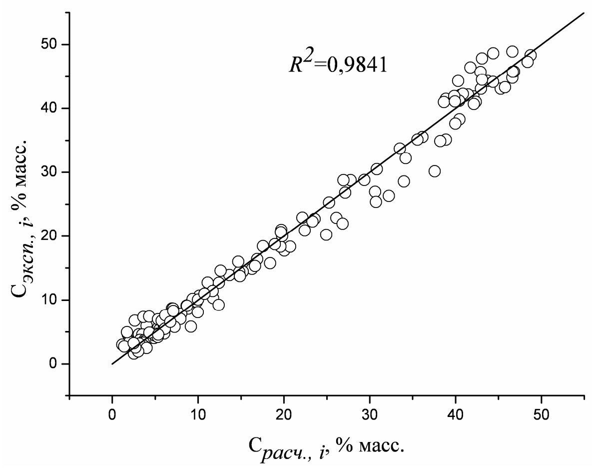


Рис. 3. График соответствия массива экспериментальных данных и расчетных значений компонентного состава продуктов гидрирования масла.

Таким образом, произведена верификация выбранной кинетической модели процесса гидрирования подсолнечного масла на катализаторе 1%Pd/C. Показано, что рассчитанные из экспериментальных данных параметры модели позволяют адекватно описывать динамику изменения содержания компонентов реакционной смеси.

Благодарности

Данные исследования выполнены при поддержке грантом РФФИ 12-03-31409.

Цитируемая литература

[1] Fernández M. B., Tonetto G. M., Crapiste G. H., Damiani D. E. Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a Ni catalyst, Journal of Food Engineering, vol. 82, pp. 199-208, 2007.

[2] Belkacemi K., Boulmerka A., Hamoudi S., Arul J. Activity and selectivity of novel structured Pd-catalysists: kinetic modeling of vegetable oils hydrogenation, Journal of Chemical Reactor Engineering, vol. 3, pp. 1-25, 2005.

[3] Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: Учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М.: Высш. Шк., 327 с, 1985.

Кинетические особенности каталитической полимеризации этилена на моноцентровых и полицентровых бис(имино)пиридиновых комплексах кобальта и ванадия

Барабанов А.А., Семиколенова Н.В., Мацько М.А., Захаров В.А.

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

barabanov@catalysis.ru

Ключевым элементом в процессах производства полиолефинов является катализатор. Путем варьирования его состава и условий полимеризации можно в широких пределах регулировать поведение катализатора в полимеризации (активность, стабильность) и молекулярную структуру получаемого полимера. Поэтому одной из основных задач в области каталитической полимеризации является поиск новых каталитических систем для получения полиолефинов с заданными свойствами. Усилиями ряда исследователей были созданы гомогенные катализаторы полимеризации этилена на основе бис(имино)пиридиновых комплексов кобальта и ванадия [1-4]. В сочетании с активатором метилалюмооксаном (МАО) эти системы проявляют высокую активность и улучшенную способность к регулированию молекулярной структуры получаемого полимера путем варьирования заместителей в арильных кольцах лиганда.

Процесс каталитической полимеризации включает большое число отдельных реакций: реакции роста и ограничения полимерной цепи, реакции образования и дезактивации активных центров и ряд других побочных реакций. Во многих случаях анализ этих реакций осложнен образованием набора активных центров с различной реакционной способностью (полицентровые катализаторы), что проявляется в образовании полимера с уширенным молекулярно-массовым распределением, а также сильным влиянием состава катализаторов и условий полимеризации на число активных центров. Поэтому большое значение при установлении механизма полимеризации имеют данные о числе активных центров (C_P) и константах скоростей реакций роста (k_P) и переноса (k_{tr}) полимерной цепи.

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей кинетики полимеризации этилена на гомогенных катализаторах на основе бис(имино)пиридиновых комплексов кобальта и ванадия с различными заместителями в арильных кольцах лиганда. Методом ингибирования полимеризации этилена радиоактивным оксидом углерода [5-6] (^{14}CO) были определены величины C_P и k_P для катализаторов $LCoCl_2$+MAO и $LVCl_3$+MAO (где L: 2,6-(2,6-$R_2C_6H_3N$=CMe)$_2C_5H_3N$, R: Me, Et, ^{t}Bu).

Найдено, что в условиях полимеризации существенная доля исходных комплексов (до 70%) образует активные центры. При этом, катализаторы на основе комплексов кобальта являются моноцентровыми, и величины k_P, измеренные для них, характеризуют истинную реакционную способность индивидуальных активных центров. Константы скорости роста для полицентровых ванадиевых катализаторов являются усредненными для набора активных центров с различной реакционной способностью. Установлено, что основной реакцией ограничения цепи в исследованных системах является реакция переноса цепи с мономером. Определены константы скорости этой реакции.

Для комплексов ванадия и кобальта с объемными лигандами, являющихся стабильными при температурах 50-60°C, исследовано влияние температуры полимеризации на величины C_P и k_P. Показано, что величина C_P зависит от температуры полимеризации, рассчитаны температурные коэффициенты изменения числа активных центров, эффективные энергии активации и энергии активации реакции роста полимерной цепи.

Благодарности

Авторы выражают благодарность с.н.с. ИК СО РАН Букатову Г.Д. за ценные обсуждения и замечания.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 07-03-00311.

Цитируемая литература

[1] Reardon D., Conan F., Gambarotta S., Yap G., Wang Q.Y., J. Am. Chem. Soc., vol. 121, pp. 9318-9325, 1999.
[2] Schmidt R., Welch M.B., Knudsen R.D., Gottfried S., Alt H.G., J. Mol. Catal. A Chem., vol. 222, pp. 9-45, 2004.
[3] Britovsek G.J., Bruse M., Gibson V.C., Kimberley B.S., Maddox P.J., Mastroianni S., McTavish S.J., Redshaw C., Solan G.A., Stromberg S., White A.J., Williams D.J., J. Am. Chem. Soc., vol. 121, pp. 8728-8740, 1999.
[4] Soshnikov I.E., Semikolenova N.V., Bushmelev A.N., Bryliakov K.P., Lyakin O.Y., Redshaw C., Zakharov V.A., Talsi E.P., Organometallics, vol. 28, pp. 6003-6013, 2009.

[5] Tait P.J.T., Zohuri G.H., Kells A.M., Macromol. Symp., vol. 89, pp. 125-138, 1995.

[6] Barabanov A.A., Bukatov G.D., Zakharov V.A., Semikolenova N.V., Echevskaja L.G., Matsko M.A., Macromol. Chem. Phys., vol. 206, pp. 2292–2298, 2005.

Разработка палладиевых катализаторов нового поколения на мезопористых углеродных носителях для процессов гидрирования растительных масел

Воропаев И.Н., Абдуллина Р.М., Романенко А.В, Кулагина М.А.

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

Voropaev@catalysis.ru

Каталитическое гидрирование растительных масел используется для повышения стойкости природных масел и жиров к окислению при хранении и переработке путем изменения консистенции и повышения температуры плавления продукта, а также для получения саломасов с заданным жирнокислотным составом. В настоящее время в масложировой промышленности для гидрирования растительных масел используют высокоэффективные Ni-содержащие катализаторы марок Pricat, Nysosel, H, SP и др., предназначенные для получения жиров определенного состава. Однако известно, что продукты, получаемые на никелевых катализаторах, содержат значительную долю *транс*-изомеров, которые считаются потенциально опасными для здоровья человека [1]. Кроме того, в продукты гидрирования возможно попадание токсичных примесей никеля, которые обладают аллергенным и канцерогенным действием [2]. В связи с этим проводятся исследования, направленные на поиск новых, эффективных, и в то же время безопасных в использовании катализаторов гидрирования растительных масел.

Альтернативой никелевым являются катализаторы на основе металлов платиновой группы: Pd, Ru, Rh, Ir, Pt. При этом особое внимание уделяется нанесенным Pt и Pd катализаторам, превосходящим никелевые по активности в гидрогенизации двойной связи и обладающим меньшей *транс*-изомеризующей способностью.

Разработана методика синтеза катализаторов 0.2-2.0% Pd/C, активных в парциальном гидрировании растительных масел и проявляющих высокую стабильность без изменения качества получаемого продукта в течение нескольких циклов гидрирования. Методика синтеза катализаторов Pd/C заключается в осаждении предшественников Pd на поверхность углеродных носителей различной природы (Сибуниты, графит, сажи) и восстановлении поверхностных комплексов формиатом натрия.

Синтезированный по разработанной методике порошковый катализатор 1.0 мас.%Pd/Сибунит (рис. 1) с развитой удельной поверхностью мезопор (358 м^2/г, средний диаметр пор - 5.9 нм) показал высокие активность и стабильность в реакции парциального гидрирования подсолнечного масла без изменения качества получаемого продукта в течение нескольких циклов гидрирования. Экспериментально показано, что данный катализатор превосходит по активности коммерческие Ni-содержащие аналоги.

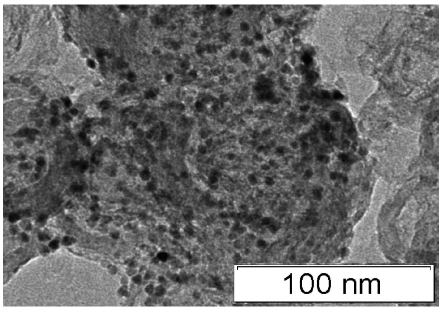


Рис. 1 ПЭМ снимок катализатора 1% Pd/C.

С использованием катализатора 1.0 мас.%Pd/Сибунит исследованы кинетические особенности получения продуктов в зависимости от параметров проведения процесса гидрирования растительных жиров и состава реакционной среды. Изучена зависимость показателей селективности S_i и S_1, характеризующих *транс*-изомеризующую способность катализатора и его избирательность в гидрировании двойных связей от условий процесса гидрогенизации масел. Показано, что показатели селективности S_i и S_1 увеличиваются с ростом температуры, снижением нагрузки по катализатору, уменьшением давления в реакторе и интенсивности перемешивания реакционной смеси. Определены подходы, позволяющие при использовании катализаторов

Pd/C целенаправленно получать продукты с заданными жирнокислотным составом и содержанием твердых триглицеридов в продуктах парциального гидрирования растительных масел.

Благодарности

Данные исследования выполнены при поддержке грантом РФФИ 12-03-31409.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Mozaffarian D., Martijn M., Katan, B., Ascherio A., Stampfer M. J., Willett W. C. Trans Fatty Acids and Cardiovascular Disease, N Engl J Med, vol. 354, pp. 1601-1613, 2006.

[2] Savchenko V.I. Makaryan I.A. Palladium for the production of pure margarine: catalyst and new non-filtration technology production and quality, Platinum Metals Review, vol. 43, no. 2, pp. 74-82, 1999.

О модифицирующем влиянии палладия на свойства CeO_2

Гуляев Р.В.[1], БоронинА.И.[1,2]

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

gulyaev@catalysis.ru

Хорошо известно, что оксид церия широко используется в ряде каталитических приложений, как носитель и/или модификатор свойств катализаторов. В частности, уникальные свойства данного оксида делают его практически незаменимым материалом для окислительного катализа.

Способность к обратимому окислительно-восстановительному переходу Ce^{4+}-Ce^{3+} в фазе оксида церия с сохранением ее флюоритной структуры порождает такие уникальные свойства, как высокая кислородная подвижность и емкость (oxygen storage capacity, OSC). Данные свойства могут быть управляемым образом изменены путем введения в структуру оксида церия алио- или изовалентных катионов, например: La^{3+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+} и т.д. Образование твердых растворов замещения $Ce_{1-x}M_xO_2$ при этом приводит к увеличению как OSC, так и термической стабильности полученных смешанных оксидов по сравнению с чистым CeO_2. Достаточно упомянуть систему $Ce_{1-x}Zr_xO_2$, используемую в качестве незаменимого компонента современных TWC катализаторов, что бы отразить число публикаций, посвященных данной тематике.

Кроме того, известно, что окисд церия склонен к сильному взаимодействию и с металлами подруппы VIIIb, с образованием совместных твердых растворов замещения. Например, высокоактивный и термостабильный катализатор низкотемпреатурного окисления CO (НТО CO) Pd/CeO_2, характеризуется наличием уникальных ионных палладиевых состояний, отличных от оксида PdO [1]. Данные состояния палладия в последнее время активно изучаются, в то время как работы, посвященные исследованию изменений структуры, электронных и химических свойств CeO_2 при введении палладия практически отсутствуют

В настоящей работе был использован метод РФЭС для исследования валентного состояния элементов поверхности катализаторов Pd-CeO_2 в режиме ***in-situ*** в процессе их восстановления в CO. Для того, чтобы детально изучить эффект влияния палладия на свойства CeO_2, были исследованы образцы, полученные по двум различным методикам: пропитки и соосаждения. Образцы, приготовленные методом пропитки по влагоемкости, характеризуются преимущественно поверхностно-приповерхностным распределением палладия в фазе CeO_2, в то время как в образцах, полученных путем соосаждения, палладий равномерно распределен во всем объеме частиц оксида церия.

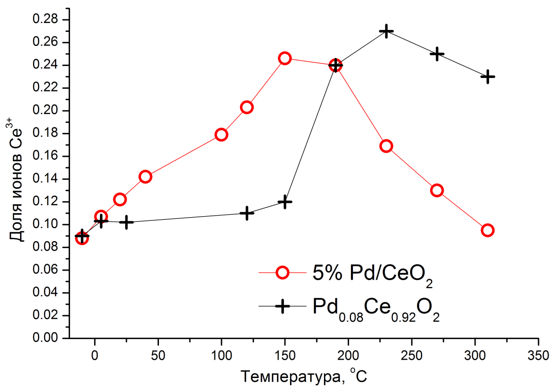


Рис. 1. Содержание ионов Ce^{3+} на поверхности катализаторов по данным *in situ - XPS* в зависимости от температуры восстановления в условиях воздействия стационарного потока СО при давлении $2*10^{-6}$ мбар.

Рисунок 1 демонстрирует принципиально различное поведение образцов в процессе взаимодействия с СО от температуры, что является следствием влияния палладия на подвижность кислорода решетки оксида церия и степень восстановленности ионов церия на поверхности. Эти и другие эффекты, связанные с различным исходным структурным состоянием палладия в оксиде церия, будут подробно обсуждаться в докладе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н. Ивановой А.С. за предоставленные образцы и полезные рекомендации. Работа выполнена при поддержке МИП СО РАН №124.

Цитируемая литература

[1] Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Yu. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S., Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation, *Catalysis today*, vol. 144, no. 3-4, pp. 201-211, **2009.**

Исследование методами РФЭС и ПЭМ окисленных наночастиц палладия с высоким содержанием кислорода

Кибис[1] Л.С., Стадниченко[1,2] А.И., Кощеев[1] С.В., Зайковский[1,2] В.И., Боронин А.И.[1,2]

[1]Институт гатализа им. Г.К. Борескова, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

kibis@catalysis.ru

Катализаторы на основе палладия характеризуются высокой активностью в реакциях окисления. Тем не менее, природа активных состояний палладия во многих каталитических процессах и механизм их каталитического действия до сих пор точно не установлены. Например, состояние палладия с энергией связи уровня Pd3d в области 338 эВ, наблюдаемое в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для многих каталитических систем на основе Pd/CeO_2, остается предметом научных дискуссий. Многие авторы относят данное состояние к Pd^{4+} в составе оксида PdO_2. В то же время работ, посвященных целенаправленному синтезу наночастиц PdO_2 и их спектроскопическому исследованию методом РФЭС, практически нет.

В данной работе с применением метода плазменного распыления в кислороде были получены окисленные наночастицы палладия, содержащие палладий (4+). Проведено исследование их термической стабильности и тестирование реакционной способности на примере модельной реакции окисления СО. Работа выполнена с привлечением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Высокочастотный разряд в атмосфере кислорода приводит к образованию частиц палладия в виде протяженных островков неправильной формы с размерами более 5 нм и мелких округлых частиц с размерами порядка 1-2 нм (рис.1). Средний размер частиц, рассчитанный в приближении круглых частиц, составил 3.3 нм.

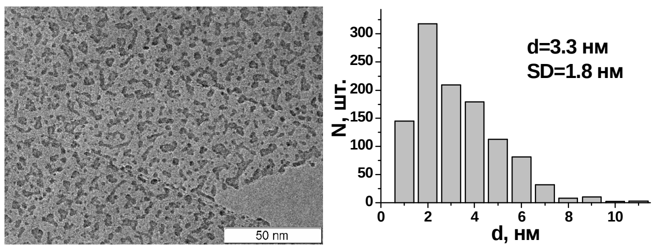


Рис.1. (а) Данные ПЭМ для окисленных наночастиц палладия, (б) средний размер частиц и распределение частиц по размерам, полученные из данных ПЭМ.

По данным РФЭС плазменный разряд в кислороде приводит к формированию двух состояний палладия. В спектре Pd3d наблюдаются два основных дублета палладия с $E_{св}(Pd3d_{5/2})$ = 336.5 эВ и 338.6 эВ.

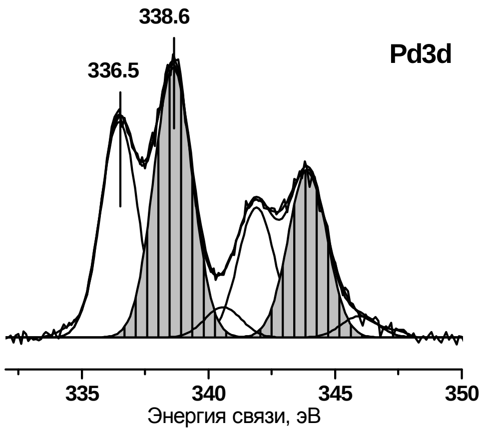


Рис.2. Спектры Pd3d с разложением для окисленных наночастиц, полученных распылением Pd электрода в кислороде на танталовую фольгу.

Согласно литературным данным дублет с меньшей энергией связи можно проинтерпретировать как состояние Pd^{2+} в составе оксида палладия PdO. Второй дублет, отстоящий на 2.1 эВ в сторону больших энергий связи, может быть отнесен к состоянию палладия в степени окисления (4+). Расчет стехиометрии из данных РФЭС свидетельствует об образовании PdO_x структур, где x~1.3.

Окисленные наночастицы палладия с высоким содержанием кислорода характеризуются достаточно высокой термической стабильностью - их разложение происходит при температуре порядка 425-450 К.

Тестирование реакционной способности было проведено методом ступенчатого титрования дозами CO. Было показано, что взаимодействие окисленных наночастиц палладия с CO происходит уже при комнатной температуре и приводит к их восстановлению с образованием металлических частиц.

In situ исследование взаимодействия молекулярного водорода с единичными наночастицами никеля, золота и платины

Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Шуб Б.Р.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991 Москва, ул. Косыгина, 7

kirsankin@mail.ru

Использование наночастиц различных металлов и их оксидов играет важную роль в гетерогенном катализе. В ряде макроскопических каталитических экспериментах были показаны различные зависимости каталитической активности металлических наночастиц от размера, структуры наночастиц и их степени покрытия подложки. Все эти результаты являются в большинстве случаев усредненными. В нашей работе методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии определены химические свойства наночастиц никеля и золота, а для платины также показана динамика взаимодействия молекулярного водорода с единичной наночастицей.

Наночастицы никеля, золота и платины были нанесены на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита методом лазерного электродиспергирования, разработанным в ФТИ им. А.Ф. Иоффе [1]. Топографические измерения, выполненные в условиях сверхвысокого вакуума ($P = 1 \times 10^{-10}$ Тор) на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ) «Omicron» (Германия), показали, что в зависимости от условий нанесения на поверхности графита могли формироваться покрытия как в виде тонких пленок, состоящих из наночастиц, так и изолированных наночастиц. Было установлено, что наночастицы имеют сферическую форму. Характерный размер наночастиц никеля и платины составляет 10-20 нм. Наночастицы золота имеют меньший характерный размер, порядка 2-5 нм.

Измерения вольтамперных зависимостей наноконтакта СТМ в различных точках на поверхностях образцов, показали, что проводимость наночастиц золота превышает проводимость графита и соответствует чистому металлу. В то же время, вольтамперные зависимости наночастиц на основе никеля и платины, как правило, имеют участок с нулевой проводимостью $dI/dV = 0$, который обычно рассматривается как запрещенная зона. Это означает, что наночастицы никеля и платины окислены. Спектры Оже-электронов, полученные на Оже-спектрометре СМА-100 (Omicron Nanotechnology, Германия), подтвердили результаты туннельной спектроскопии, обнаружив присутствие кислорода в образцах, содержащих наночастицы никеля и платины. Было также установлено, что наночастицы на основе никеля и платины неоднородны по структуре: проводимость различных участков наночастиц может значительно отличаться (Рис.1), соответственно, и физико-химические свойства отдельных участков поверхности одной наночастицы будут также существенно отличны. Таким образом, поверхность наночастиц металлов и их оксидов даже таких размеров нельзя считать однородной.

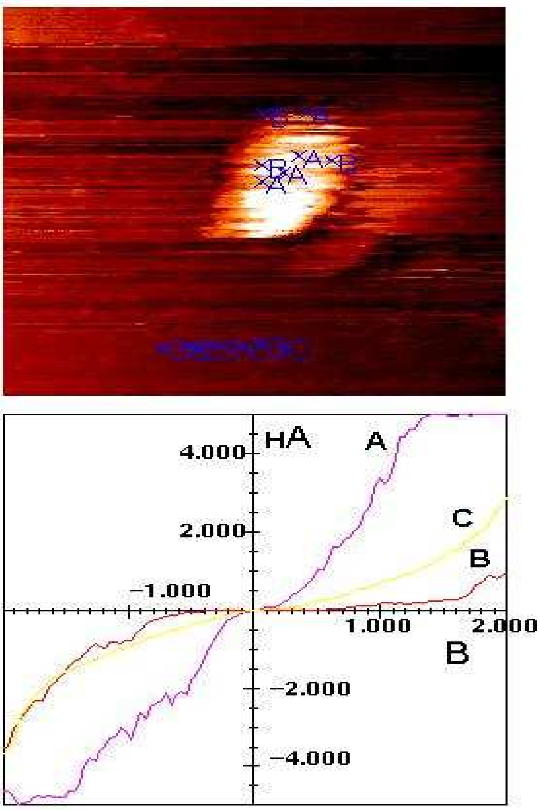


Рис. 1. Сверху – топографическое изображение наночастицы на основе никеля; снизу – вольтамперные зависимости, измеренные на наночастице (A и B) и графите (C).

Химические свойства наночастиц никеля, золота и платины были изучены на примере их взаимодействия с молекулярным водородом. Водород напускался непосредственно в камеру СТМ, при этом снимались вольтамперные зависимости поверхности наночастиц. Адсорбция молекулярного водорода на наночастицах золота приводит к снижению проводимости, а на наночастицах на основе никеля и платины – к увеличению проводимости. Результаты численного моделирования особенностей электронного строения, определяющих характер туннельного переноса электронов в наноконтакте, содержащем кластеры металлов, проведенные для систем Me13@GN (Me = Au, Pt, G = H, O, N = 0-12), находятся в качественном согласии с экспериментальными данными. Примечательно, что водород адсорбируется на наночастицах золота даже при комнатной температуре, в отличие от упорядоченной поверхности монокристаллического золота. Рассчитанная энергия диссоциативной адсорбции H_2 на нанокластере Au14 составляет 6.2 кКал/моль (31.8 кДж/мол = 7.6 кКал/моль по результатам работы [2]). Основным фактором, определяющим активность наноструктурированного золота, представляется наличие значительного количества низкокоординированных атомов.

На примере изолированной наночастицы платины, покрытой оксидом, впервые была изучена кинетика ее взаимодействия с водородом. По вольтамперным зависимостям наноконтакта СТМ, измеренным непосредственно при напуске в камеру СТМ молекулярного водорода (суммарная экспозиция образца в H_2 составила около 1500 Ленгмюр, 1 Л = 1 x 10^{-6} Тор x сек), были определены значения энергии активации (24 кКал/моль) и средний коэффициент прилипания водорода к поверхности наночастицы (S = 0.25). Оценка значений энергии активации и коэффициента прилипания была сделана в предположении о линейной зависимости между шириной участка с dI/dV = 0 и величиной заполнения поверхности наночастицы Pt кислородом и первом порядке реакции по кислороду (Рис. 2).

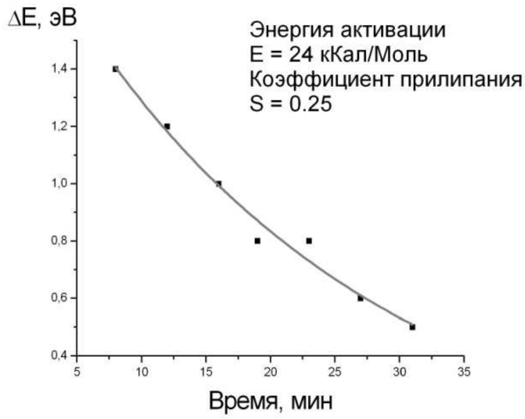


Рис. 2. Зависимость ширины запрещенной зоны от времени (экспозиции).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Колченко Николаю Николаевичу за предоставление результатов численного моделирования электронного строения нанокластеров золота.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты №№ 10-03-00602, 11-03-00342 и 11-03-00403.

Цитируемая литература

[1] Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A. // J. Vac. Sci. Techn. B, V. 18. №3. P. 1402, **2000.**

[2] Barrio L., et al // J.Chem.Phys., V.125. P.164715, **2006.**

Парциальное окисление этиленгликоля на металлах подгруппы меди

Князев А.С.[1], Курина Л.Н.[1], Паукштис Е.А.[2], Водянкина О.В.[1]

[1]Томский государственный университет, Томск, 634050, пр. Ленина, 36
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

kas854@mail.ru

Окисление спиртов на серебряных катализаторах относится к группе важнейших процессов промышленного производства ценных кислородсодержащих соединений. Парциальное каталитическое окисление этиленгликоля в глиоксаль, относящееся к данной группе процессов, впервые было реализовано в 1985 г. концерном BASF в г. Людвигсхафен, и в настоящее время действуют около 20 заводов по производству глиоксаля. Исследованию механизма процесса парциального окисления этиленгликоля посвящено ограниченное количество публикаций ввиду протекания процесса во внешнедиффузионной области, трудоемкому анализу компонентов реакционной смеси и их высокой активности.

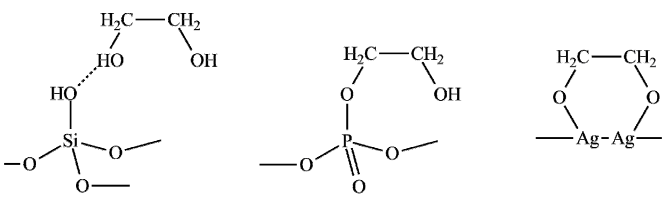
Наиболее активными катализаторами для данного процесса являются серебряные системы. Известно [1, 2], что эффективность серебра в процессе парциального окисления этиленгликоля можно повысить добавлением в реакционную смесь или непосредственно в состав катализатора соединений фосфора. В таблице 1 приведены экспериментальные данные по активности серебряного катализатора до и после обработки фосфорной кислотой.

Таблица 1. Влияние содержания кислорода в реакционной смеси на показатели процесса для исходного (1) и фосфорсодержащего (2) серебряных катализаторов: К(ЭГ) – конверсия этиленгликоля, S(ГО) – селективность по глиоксалю.

O_2/ЭГ	К(ЭГ), %		S(ГО), %		Выходы побочных продуктов, %			
					CO_2		C1	
	1	2	1	2	1	2	1	2
0.8	91.3	93.0	49.1	62.5	15.5	22.1	6.1	24.7
1.0	91.9	93.6	56.7	72.9	19.8	13.2	8.6	17.3
1.2	92.4	94.2	54.3	73.0	24.4	11.1	9.1	12.9
1.4	92.8	94.8	52.9	74.3	25.7	10.9	10.3	13.2
1.6	93.4	94.9	48.4	72.2	28.2	10.8	12.5	14.2
1.8	93.1	95.6	41.7	67.5	30.1	4.1	13.4	19.4

Видно, что при добавлении фосфорной кислоты происходит не только увеличение конверсии этиленгликоля, но и существенный рост селективности по глиоксалю. Добавление алкилфосфатов, оксида фосфора, полифосфата, фосфорной кислоты и др. позволяет не только повысить селективность по глиоксалю на 10-15 %, но и поднять конверсию этиленгликоля практически до 100 % [3].

В настоящей работе мы провели исследования методом ИК in situ катализаторов окисления этиленгликоля, представляющих собой серебро, нанесенное на силикагель, модифицированный фосфорной кислотой. Установлено, что при взаимодействии этиленгликоля с поверхностью исследуемых образцов образуются следующие комплексы (Рис. 1).



(I) (II) (III)

Рис. 1. Комплексы, образующиеся при взаимодействии этиленгликоля с поверхностью катализаторов окисления этиленгликоля, представляющих собой серебро, нанесенное на силикагель, модифицированный фосфорной кислотой.

С SiOH группами этиленгликоль образует устойчивые до 125 ^{o}C водородносвязанные комплексы (I). Для POH групп характерно образование ковалентно связанных комплексов с этиленгликолем (II), устойчивых вплоть до 400^{o}C. Подобные структуры образуются также и с серебром (III), при этом селективное окисление этиленгликоля в глиоксаль протекает только при двухцентровой адсорбции диола [4].

Образование эфиров этиленгликоля с полифосфатом обеспечивает высокую селективность процесса за счет появления возможности последовательного окисления диола в глиоксаль через образование гликолевого альдегида. Это позволяет варьировать условия процесса таким образом, чтобы селективно получать как глиоксаль, так и гликолевый альдегид.

Таким образом, показано, что при взаимодействии этиленгликоля с промотированными полифосфатом нанесенными серебряными катализаторами возможно протекание процесса с включением в механизм стадии образования эфира этиленгликоля с полифосфатом, что обеспечивает высокую эффективность образцов по сравнению с непромотироваными системами.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 13.Г36.31.0001 от 07.09.2010).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Gallezot P., Tretjak S., Christidis Y., Mattioda G., Schouteeten A., J. Catal., vol. 142, pp. 729, 1993.
[2] Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В., Кощеев С.В., Курина Л.Н., Кинетика и катализ, т. 46, стр. 153, 2004.
[3] Mamontov G.V., Magaev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V., Catalysis Today, 2012, in press
[4] Capote A.J., Madix R.J., J. Am. Chem. Soc., vol. 111, pp. 3570, 1989.

Особенности окислительно-восстановительных и DeNOx свойств Cu-содержащих ZSM-5 катализаторов с высоким содержанием меди

Сальников А.В., Яблокова А.Г., Яшник С.А., Исмагилов З.Р.

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

anvas@list.ru

Селективное каталитическое восстановление и каталитическое разложение оксидов азота до N_2 и O_2 являются перспективными методами для удаления NO из отработанных газов дизельных двигателей и стационарных источников.

Для приготовления медь-содержащих ZSM-5 катализаторов обычно используют метод ионного обмена H-, NH_4- или Na-форм цеолита с растворами солей меди [1-5]. В ионно-обмененных образцах содержание меди, как правило, ограничивается 100%-м уровнем обмена (Cu/Al<0.5) [3-5], а преобладающим электронным состоянием меди являются изолированные ионы, стабилизированные в обменных позициях цеолита [1,5,6]. Известно, что сверхобмененные катализаторы Cu-ZSM-5 (Cu/Al>0,5) обладают большей активностью в DeNOx процессах [4,5], особенно в присутствии кислорода [4], по сравнению с Cu-ZSM-5 (Cu/Al<0,5). Предполагается, что сверхобмененные Cu-ZSM-5 катализаторы содержат низкоразмерные структуры меди с внекаркасным кислородом [4,5,7]. Поэтому большой интерес представляют способы приготовления медь-содержащих цеолитов, обеспечивающие преимущественную стабилизацию таких структур меди. Медь-оксидные структуры различной геометрии могут образоваться в результате протекания гидролиза в растворах солей меди при pH~6÷10 как в ходе ионного обмена [4, 5], так и в результате принудительного гидролиза [8].

В данной работе изучены окислительно-восстановительные свойства и реакционная способность в реакциях удаления оксидов азота (N_2O и NO) медь-содержащих цеолитов ZSM-5, полученных методом капиллярной пропитки с последующим гидролизом при обработке раствором аммиака, аналогично способу предложенному в [8]. Проведено сопоставление их реакционных свойств со свойствами медь-замещенных ZSM-5 катализаторов с близким содержанием меди.

Катализаторы обеих серий, полученные гидролитической поликонденсацией и ионным обменом из растворов хлорида меди, содержат 1, 2 и 3 мас.% Cu и приготовлены при мольном отношении OH^-/Cu^{2+} равном 6, что в 2.4 раза больше по сравнению с отношением, использованном в работе [8].

Результаты и обсуждения

На кривых ТПВ-H_2 (рис.1) можно выделить две области поглощения водорода с максимумами при 230-300 и 500-600 ^oC. Сравнение данных ТВП-H_2 для двух серий катализаторов показывает, что полное восстановление ионно-обмененного 2%Cu-ZSM-5 образца происходит при более низкой температуре (400^0C), чем образцов, полученных гидролитической поликонденсацией (500-650^0C). Известно, что в низкотемпературной области проходит восстановление изолированных ионов Cu^{2+} до Cu^+ и одностадийное восстановление (от Cu^{2+} до Cu^0)

оксидных структур меди и наночастиц CuO на поверхности цеолита. В высокотемпературной области протекает вторая стадия восстановления изолированных ионов Cu^{+} до Cu^{0}, а также восстанавливаются оксидные кластеры меди в каналах цеолита и его мезопорах.

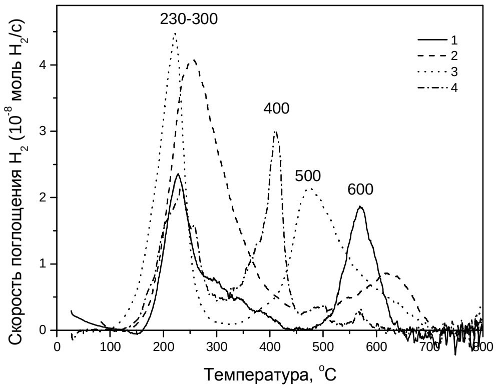


Рис.1. ТПВ Cu-ZSM-5, полученных гидролитической поликоденсацией с содержанием меди (мас.%): 1 (кр.1), 2 (кр.2) и 3 (кр.3) и ионным обменом с содержанием 2 мас.%Cu (кр.4).

Количество водорода, поглощенного в ТПВ экспериментах образцами, полученными гидролитической поликонденсацией, возрастает пропорционально содержанию меди в них, при этом более интенсивно увеличивается количество водорода, поглощенного в низкотемпературной области. Это позволяет нам предположить, что при увеличении содержания меди в образцах данной серии увеличивается преимущественно количество оксидных структур меди и/или наночастиц меди, локализованных на поверхности цеолита.

Сопоставление Cu-ZSM-5 образцов с одинаковым содержанием меди (2 мас.%) показывает, что ионно-обмененный катализатор содержит меньшее количество меди, стабилизированной в виде оксидных структур на поверхности кристаллитов цеолита.

Различие в окислительно-восстановительных свойствах Cu-ZSM-5 катализаторов двух серий коррелирует с их активностью в реакциях разложения закиси азота и селективного восстановления NO пропаном.

Измерение активности Cu-ZSM-5 катализаторов в реакции разложения закиси азота показало, что при увеличении концентрации меди в обеих сериях катализаторов приводит к существенному увеличению каталитической активности. Образцы с содержанием меди 1мас.%, полученные гидролитической поликонденсацией и ионным обменом, имеют сопоставимую каталитическую активность; отметим, что согласно [5], медь-замещенный 1%Cu-ZSM-5 содержит преимущественно изолированные ионы Cu^{2+}. Однако, сверхобмененные образцы Cu-ZSM-5 обладают большей активностью по сравнению с образцами, полученными методом гидролитической поликонденсации, при одинаковых концентрациях меди (например, 2 мас.%, Рис.2).

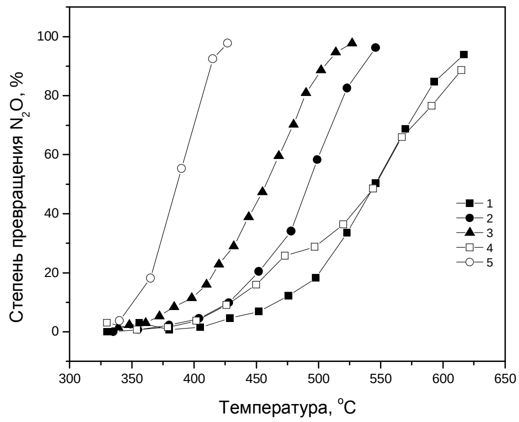


Рис. 2. Степень превращения закиси азота в реакции разложения N_2O в присутствии Cu-ZSM-5, полученных гидролитической поликонденсацией при OH/Cu=6 (кр.1,2,3) и ионным обменом (кр.4,5), с содержанием меди: 1 (кр.1 и 4), 2 (кр.2 и 5) и 3 мас.% (кр.3). Состав реакционной смеси: 1 об.%N_2O в гелии. 6000 $ч^{-1}$.

В селективном каталитическом восстановлении NO пропаном, образцы Cu-ZSM-5 с содержанием меди 1 мас.% и более, полученные ионным обменом, являются более активными во всем исследованном интервале температур (Рис. 3). Кроме того, при увеличении содержания меди до 3 мас.% в образцах, полученных гидролитической поликонденсацией, наблюдается уменьшение активности в области высоких температур (Рис. 3). Последнее, согласно сделанному в [8] предположению, может быть связано с преобладанием в этом образце объемных поверхностных медь-оксидных частиц, ограничивающих доступ реагентов к активным центрам, локализованным в каналах цеолита. Это предположение хорошо коррелирует с полученными нами данными ТПВ-H_2.

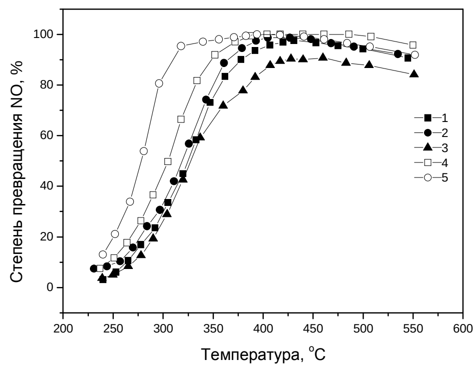


Рис 3. Степень превращения NO в реакции селективного каталитического восстановления NO пропаном в присутствии катализаторов Cu-ZSM-5, полученных гидролитической поликонденсацией (кр.1,2,3) и ионным обменом (кр.4,5) с содержанием меди (мас.%): 1 (кр.1 и 4), 2 (кр.2 и 5) и 3 (кр.3). Состав реакционной смеси: 320 ppm NO, 1500 ppm C_3H_8, 3.1 об% O_2 в аргоне. 42000 $ч^{-1}$.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект 24-35).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Iwamoto M., Yahiro H., Mine Y., Kagawa S. Chem. Lett., no 2, pp 213-216, 1989.
[2] Held W., Konig A., Richter T., Puppe L. SAE Technical Paper Series, 900496, pp.13-18, 1990.
[3] Dandekar A., Vannice M.A. Appl. Catal. B: Environ., vol. 22, pp. 179-200, 1999.
[4] Iwamoto M., Hamada H. Catal. Today, vol.10, pp.57-71, 1991.
[5] Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. Catal. Today, vol.110, pp.310-322, 2005.
[6] Kucherov A.V., Slinkin A.A. Zeolites, vol.6, pp.175-180, 1986.
[7] Smeets P.J., Groothaert M.H., Teeffelen R.M., Leeman H., Hensen E.J.M., Schoonheydt R.A. J. Catal., vol.245, pp.358-368, 2007.
[8] Krivoruchko O.P., Larina T.V., Shutilov R.A., Gavrilov V.Yu., Yashnik S.A., Sazonov V.A., Molina I.Yu., Ismagilov Z.R. Appl. Catal. B: Environ., vol.103, pp. 1-10, 2011.

Окисление CO на поверхности наночастиц оксида меди

Свинцицкий[1,2] Д.А., Чупахин[2] А.П., Славинская[1] Е.М., Стонкус[1] О.А., Стадниченко[1,2] А.И., Боронин[1,2] А.И.

[1]Институт катализа СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева 5
[2]Новосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова 2

sad@catalysis.ru

Медьсодержащие катализаторы демонстрируют активность, сравнимую с системами на основе благородных металлов в ряде исключительно важных процессов: низкотемпературное окисления CO, паровая конверсия CO, синтез метанола и др. Известно, что массивный CuO [1] в отличие от высокодисперсных порошков [2] не обладает низкотемпературной активностью в реакции окисления CO.
В последние годы основное внимание в отношении медных катализаторов направленно именно на получение и изучение окисленных медных наночастиц. Природа высокой активности медных систем с точки зрения активных состояний кислорода и структуры активного центра является до сих пор невыясненной и активно обсуждается в литературе. Изучение модельных систем обладающих высокой активностью и одновременно являющихся удобными объектами для физико-химического исследования может помочь в понимании структуры и работы активных центров реальных катализаторов.

В рамках данной работы были получены и исследованы различные модельные наночастицы оксида меди (II) (наноструктурированная плёнка, окисленные кластеры, нанопорошки). Для приготовления наноструктурированной плёнки и напыления окисленных кластеров меди применялся ВЧ-разряд в кислородной атмосфере в камере фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP. Нанопорошки CuO готовились методом осаждения из растворов солей Cu^{2+} в щелочной среде.

Для всех модельных образцов была определена реакционная способность (РС) по отношению к CO в низкотемпературном диапазоне (80-120 °C), максимальное значение которой оказалось близким для всех систем и равным $\sim 10^{-4}$. Столь высокое значение РС оказалось связанным с появлением на поверхности наночастиц CuO каталитически возобновляемого слабозаряженного состояния кислорода с $E_{св.}$(O1s) ~531.3 эВ (Рис. 1). Стабилизация слабосвязанного кислорода была связана с дефицитом кислорода ($CuO_{1-\delta}$, δ=0.1-0.2) на поверхности наночастиц CuO в сравнении с массивным оксидом. По ходу истощения активного состояния кислорода реакционная способность падала до значение $\sim 10^{-9}$, которая соответствует кислороду решетки CuO ($E_{св.}$(O1s)=529.5 эВ). Мелкие изолированные кластеры CuO (2-5 нм) стабилизируют только решеточный кислород, что приводит к низкому значению РС ($\sim 10^{-9}$).

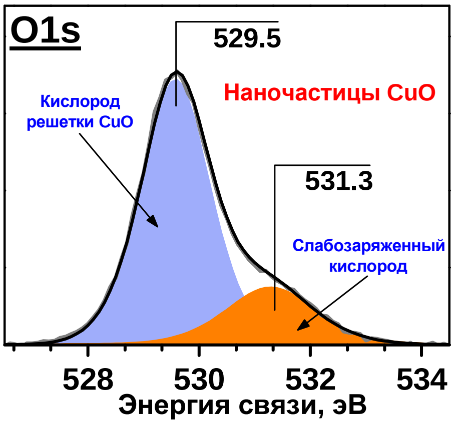


Рис. 1. O1s-спектр поверхности наночастиц CuO.

Высокодисперсные нанопорошки представляли собой частицы пластинчатой морфологии с варьируемыми длиной (от 100 до 1000 нм) и шириной (от 10 до 150 нм) (удельная площадь поверхности: 30-90 м^2/гр.). Для порошков CuO также была изучена каталитическая активность в реакции окисления CO в проточном реакторе. Температура 50% конверсии монооксида углерода для нанопорошков CuO варьировалась в узком диапазоне (105-120°C) вне зависимости от условий приготовления образцов (Рис. 2). В то же время температура «зажигания» реакции (T_{10}) с CO была равной ~65 °C (Рис.2), что подтверждало данные о высокой реакционной способности наночастиц по отношению к CO при 80 °C. Массивный CuO образец сравнения (размер частиц ≥500 нм), приготовленный спеканием дисперсного порошка CuO при T≥650 °C, не взаимодействовал с CO при низких температурах (вплоть до 150 °C). На поверхности массивного образца CuO также как и на поверхности мелких изолированных кластеров была обнаружена только решеточная форма кислорода.

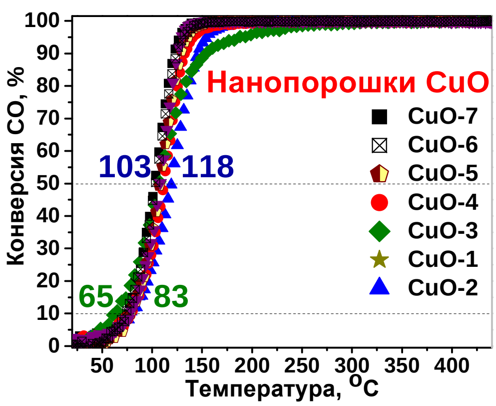


Рис.2. Каталитические свойства (ТПР-CO+O_2) дисперсных нанопорошков оксида меди(II) CuO.

С помощью метода ПЭМ высокого разрешения было показано, что воздействие реакционной смеси (CO+O_2) приводит к появлению эпитаксиально связанного с исходной наночастицей CuO тонкого слоя Cu_2O. Предполагаемое направление эпитаксиального роста – [010]. Применение метода РФЭС в режиме ***in situ*** позволило установить, что непосредственно в реакционных условиях на поверхности не наблюдается протяженных структур Cu_2O, в то время как прекращение подачи реакционной смеси (CO+O_2) приводило к существенному восстановлению поверхности, сопровождающемуся появлением оксида меди (I) в значительных количествах (до 40% от общего количества меди). С точки зрения полученных результатов в работе обсуждается возможность формирования активных центров низкотемпературного окисления CO в областях образования эпитаксиальных Cu_2O/CuO структур на поверхности наночастиц CuO. Соответственно, каталитический цикл обеспечивается за счет формирования и последующего реокисления эпитаксий, а низкотемпературная активность связана с существенно большей легкостью восстановления поверхности наночастиц вследствие изначального дефицита по кислороду. Низкая РС/активность мелких изолированных кластеров и частиц CuO большого размера (≥500 нм) может быть связана с трудностью формирования эпитаксий на их поверхности.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант №10-03-00843-а)

Цитируемая литература

[1] [1] Wang X., Hanson J.C. et al., Time-resolved Studies for the Mechanism of Reduction of Copper Oxides with Carbon Monoxide: Complex Behavior of Lattice Oxygen and the Formation of Suboxides, Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, pp. 13667-13673, 2004.

[2] [2] Zhou K., Ruipu W., Boqing X., Yadong L., Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes, Nanotechnology, vol. 17, pp. 3939-3943, 2006.

Состояние палладия в катализаторах Pd/CeO_2 и Pd/Al_2O_3 окисления CO в режиме автоколебаний

Стонкус О.А.[1], ОсадчийД.Ю.[1,2], Гуляев Р.В.[1], Славинская Е.М.[1], Зайковский В.И.[1,2], Иванова А.С.[1], Боронин А.И.[1,2]

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

stonkus@catalysis.ru

Реакция окисления CO на металлах платиновой группы является модельной реакцией, с помощью которой проверяются основные фундаментальные понятия гетерогенного катализа. В последнее время становится очевидной тенденция построения механизмов гетерогенно-каталитических реакций на атомно-молекулярном уровне с учетом динамического характера поведения поверхности. Следствием динамического характера поверхности в условиях катализа является наблюдение критических явлений и осциллирующего (автоколебательного), либо хаотического поведения каталитической реакции.

В данной работе проведено исследование осциллирующего характера каталитической реакции окисления CO на наноструктурированных палладиевых катализаторах, нанесенных на оксиды алюминия и церия, различающихся степенью и характером взаимодействия с активным компонентом. Установлено, что колебания скорости реакции происходят на катализаторах, активный компонент которых находится в наноразмерном состоянии. Автоколебания наблюдаются как в случаях, когда нанесенный палладий представлен металлическими наночастицами Pd^o, так и в случае окисленных частиц PdO, однако, характер автоколебаний в этих случаях различается.

Для образования наноразмерной фазы активного компонента катализаторы были прокалены при высоких температурах. В образцах Pd/Al_2O_3, прокаленных при 1000 и 1200°C, активный компонент представлен одной фазой – наблюдаются крупные (100-200 нм) частицы PdO и Pd^o, соответственно.

При охлаждении в реакционной смеси наблюдаются автоколебания скорости окисления CO. В изотермических условиях наблюдались длительные автоколебания без затухания в течение нескольких часов. После длительных автоколебаний полученные образцы исследовались физико-химическими методами.

На рис. 1 представлены зависимости конверсии CO от времени, полученные в изотермических условиях для катализаторов Pd/Al_2O_3, прокаленных при 1000 и 1200°C. Характер автоколебаний представляет собой скачкообразное изменение конверсии CO от высокой до низкой и обратно. При этом катализатор, в основном, находится в высокоактивном состоянии. Такой характер колебаний, близкий к релаксационному типу колебаний, типичен для всех исследованных образцов. Для Pd/Al_2O_3-1200 катализатора при 195°C наблюдаются автоколебания, различающиеся по частоте и амплитуде. Наряду с частыми и низкоинтенсивными автоколебаниями наблюдаются автоколебания с высокой амплитудой: конверсия CO меняется на 25-40% с частотой около 1.5-2 минут. Катализатор Pd/Al_2O_3-1200 обладает наиболее ярко выраженными автоколебательными свойствами в сравнении с катализатором Pd/Al_2O_3-1000, что указывает на исключительно важную роль морфологического фактора для генерации автоколебаний.

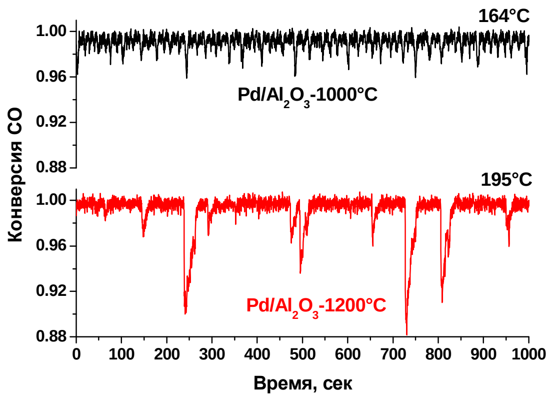


Рис. 1. Зависимость конверсии CO от времени для катализаторов Pd/Al_2O_3-1000 и Pd/Al_2O_3-1200 в изотермических условиях при T=164°C и T=195°C, соответственно.

Применение комплекса кинетических и физико-химических методов позволило связать осциллирующее поведение реакции окисления CO с редокс- процессом активного компонента (фазовым переходом Pd-PdO), сопровождающимся необычными морфологическими изменениями. Так, например, в образце Pd/Al_2O_3-1000 в процессе изотермических колебаний происходит восстановление поверхности крупных частиц PdO с образованием кластеров металлического Pd° на поверхности, причем все кластеры Pd° оказываются одинаково ориентированы и эпитаксиально связаны с PdO. В образце Pd/Al_2O_3-1200 в процессе автоколебаний происходит окисление поверхности крупных частиц Pd° и их деструкция, причем проведение реакции в изотермическом режиме приводит к формированию структур типа “core-shell”, где “core” – сферическая частица металлического Pd размером 3-10 нм, покрытая слоем PdO (“shell”) толщиной около 2 нм (рис. 2).

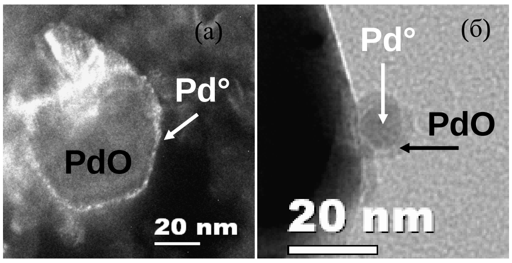


Рис. 2. Частицы со структурой типа “core-shell” формирующиеся в процессе длительных автоколебаний в изотермическом режиме в катализаторах: а) Pd/Al_2O_3-1000, где “core” – PdO, “shell” – эпитаксиальные кластеры Pd°; б) Pd/Al_2O_3-1200, где “core” – Pd°, “shell” – PdO.

Для изучения возможности влияния носителя на формирование наноразмерной фазы активного компонента и автоколебательный характер скорости реакции было проведено сравнение этих катализаторов с катализаторами, содержащими в качестве носителя оксид церия, сильно взаимодействующий с активным компонентом. Для катализаторов 7%Pd/CeO_2, прокаленных при 900°С и выше, наблюдались автоколебания скорости реакции окисления CO как при охлаждении в реакционной среде, так и в изотермическом режиме. Однако, характер автоколебаний отличается от описанных выше для Pd/Al_2O_3 катализаторов, прокаленных при аналогичных температурах. Для катализатора Pd/CeO_2-900°С наблюдаются два типа колебаний (рис. 3): медленные (с частотой около 60 минут) и частые (с частотой около 10-15 сек) низкоинтенсивные колебания при температуре 164°С. Медленные колебания проявляются снижением конверсии CO от 100 до 95%, в то время как частые представляют собой скачкообразные изменения конверсии CO. Частые колебания появляются при снижении конверсии ниже 100%. Через 45-60 минут конверсия CO возвращается к 100% уровню и вместе с этим колебания исчезают. Затем конверсия CO начинает снижаться, и колебания появляются снова. На образце Pd/CeO_2-950°С также наблюдаются автоколебания двух типов при температуре 196°С: медленные (с частотой около 25 минут) и частые (с частотой около 1.5 минут). Медленные колебания представляют собой повышение конверсии CO от 77 до 92%, в то время как частые представляют собой скачкообразное изменение конверсии. Для катализатора Pd/CeO_2-1000°С при температуре 250°С наблюдается один тип колебаний, заключающийся в скачкообразном изменении конверсии с высокой частотой (6 секунд) и амплитудой (от 94 до 70%).

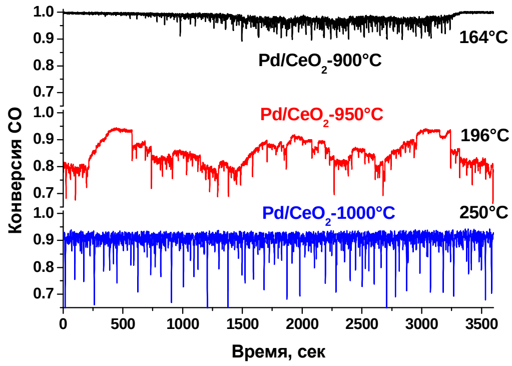


Рис. 3. Зависимость конверсии CO от времени для катализаторов Pd/CeO_2 -900, -950 и -1000 в изотермических условиях при T=164, 196, 250°С, соответственно.

Исследование образцов методом HRTEM в совокупности со спектральными методами картирования EDX и EELS показало, что при прокаливании образцов Pd/CeO_2 выше 800°С формируются частицы со структурой типа “core-shell” (рис. 4), где “core” – частицы PdO размером от 30 нм, покрытые кристаллическими наночастицами носителя CeO_2 (“shell”). С повышением температуры прокаливания образцов повышается степень кристалличности носителя, размер частиц CeO_2 достигает 200 нм, поэтому в образцах Pd/CeO_2-950 и Pd/CeO_2-1000 активный компонент контактирует с частицами носителя, но не покрывается ими полностью. Пористость оксида церия, покрывающего частицы оксида палладия, обеспечивает доступность активного компонента для реакционной среды. Эти данные показывают, что характер автоколебаний напрямую связан со структурным состоянием палладия, сильное влияние на которое оказывает степень взаимодействия с носителем.

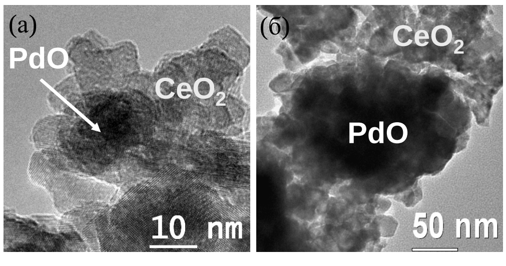


Рис. 4. Поликристаллические структуры типа “core-shell” $PdO@CeO_2$ в образцах а) Pd/CeO_2-800, б) Pd/CeO_2-900.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта №107 и молодежного поискового проекта ИК СО РАН.

Механизм реакции выделения водорода на Ni-P покрытиях

Субакова И.Р., Петухов И.В., Медведева Н.А.

Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990 Пермь, ул. Букирева, 15

ilz88@mail.ru

Поиск недорогих и надежных катализаторов для реакции выделения водорода (РВВ) в течение целого ряда лет является предметом многочисленных исследований. В настоящее время в качестве альтернативы металлам платиновой группы все чаще предлагаются сплавы никеля с неметаллами: бором [1], серой [2] и фосфором. В последнее время Ni-P сплавы активно исследуются в качестве каталитически активных материалов для электролитического получения водорода [3]. Имеющаяся информация о каталитических свойствах сплавов Ni-P в реакции выделения водорода недостаточна и довольно противоречива. Причиной выявленных несоответствий может быть различие не только в способах получения покрытий, но и в методах исследования кинетики РВВ, в отсутствии учета истинных площадей поверхности материалов.

Методика эксперимента

Ni-P покрытия осаждали из раствора химического никелирования следующего состава, М: $NiCl_2$ - 0,12; NaH_2PO_2 - 0,114; CH_3COONa - 0,12 – при трех значениях pH раствора - 3.86, 4.5 и 4.9. Осаждение проводили в термостатируемых условиях при 358±1 К. Толщина покрытий составляла не менее 20 мкм.

Механизм реакции выделения водорода в кислых и щелочных средах устанавливали с помощью электрохимических методов.

Электрохимические исследования на Ni-P покрытиях проводили в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 в 0,5 М растворе Na_2SO_4 (с разным значением pH) и 0,5 М H_2SO_4 с использованием потенциостата ПИ 50-1-1 и программатора ПР-8. Потенциодинамические кривые регистрировались со скоростью развертки потенциала $2 \cdot 10^{-4}$ В/с в атмосфере аргона. Перед снятием i,E-кривых проводилась катодная поляризации покрытий в течение 5 мин для удаления оксидных пленок. В качестве электрода сравнения использовался хлорид-серебряный электрод, вспомогательный электрод – платиновый. Рабочим электродом служила никелевая фольга с нанесенным на нее Ni-P покрытием.

Также РВВ на Ni-P покрытиях с разным содержанием фосфора была изучена методом импедансной спектроскопии.

Измерение спектров импеданса проводили в 0,5 М растворе H_2SO_4 в атмосфере аргона в диапазоне частот от 10 кГц до 0,01 Гц при амплитуде переменного сигнала 0,01 В после предварительной катодной поляризации в течение 5 минут при потенциале -0,35÷-0,4 В. После поляризации устанавливалось значение потенциала на 0,1-0,15 В меньше значения стационарного потенциала. Перед измерениями электрод выдерживался при заданном потенциале в течение 5 мин, после чего запускали программу измерений. После завершения импедансных измерений происходил сдвиг потенциала в катодную область с шагом в 0,025 В.

Для исследований использовался электрохимический измерительный комплекс «Solartron ECI1287/FRA1255», подбор эквивалентных схем проводился с помощью программы «Z View-2». Исследования проводили при температуре 293±2 К. Электрод сравнения – хлорид-серебряный, вспомогательный электрод – платиновый. Рабочим электродом служила фольга с Ni-P покрытием.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Изучение реакции выделения водорода на Ni-P покрытиях с содержанием фосфора 8,0-13,4% в 0,5 М сульфатных растворах с pH 0,5-2,0 показало, что понижение pH рабочего раствора и содержания фосфора в покрытиях увеличивает скорость РВВ. Рассчитанные коэффициенты Тафеля ($a_к$=0,32-0,36; $b_к$=0,06) для РВВ на Ni-P покрытиях в 0,5 М H_2SO_4 подтверждают ускорение РВВ по сравнению с никелем. При этом Ni-P сплавы с наименьшим содержанием фосфора - 8% - являются наиболее активными катодными материалами в РВВ в кислой среде. Высокая активность Ni-P сплавов может быть связана с развитием поверхности в ходе катодной поляризации. На это указывают следующие эксперименты: при катодной поляризации покрытий с содержанием фосфора 8,0% в 0,5 М H_2SO_4 в течение 5 минут поверхность покрытия становилась темной (рис.1). Дополнительными экспериментами было установлено, что это не связано с загрязнениями, выделившимися из раствора в ходе катодной поляризации. С покрытиями, имеющими аморфную структуру (11,1 и 13,4% фосфора), таких превращений не происходило. Для покрытий с содержанием фосфора 8,0 и 11,1% РВВ протекает по маршруту «разряд-электрохимическая десорбция» с замедленной стадией – электрохимической десорбцией, о чем свидетельствуют тафелевские наклоны □ 0,06 В и порядки реакции по ионам водорода □ 1,5 при степени заполнения поверхности адсорбированным водородом $\theta \approx$ 0,5.

Рис. 1. Поверхность Ni-P покрытия после катодной поляризации в 0,5 М растворе H_2SO_4. Содержание фосфора в покрытии 8,0%.

Этот же вывод следует из общего уравнения, описывающего кинетику выделения водорода [4]:

для наклона $b_к$ в случае маршрута «разряд-электрохимическая десорбция» справедливо

$$b = \frac{RT}{F} \cdot \left(\frac{1 + g\theta \cdot (1-\theta)}{\beta + (1 + g\theta) \cdot (1-\theta)} \right),$$

где β - коэффициент переноса стадии разряда, принимается равным 0,5, g – фактор неоднородности в уравнении изотермы Темкина. При g = 0 (справедлива изотерма адсорбции Лэнгмюра) и $\theta \approx 0{,}5$ величина b будет равна 0,06 В; для порядка реакции (p) в случае маршрута «разряд-электрохимическая десорбция» справедливо $p = 2-\theta$, следовательно, порядок реакции равен 1,5.

Для уточнения механизма РВВ на Ni-P сплавах различного состава были проведены импедансные измерения в 0,5 М растворе H_2SO_4.

Годографы импеданса Ni-P покрытий с разным содержанием фосфора представляют собой дугу, лежащую на полуокружности со смещенным относительно оси абсцисс центром. Импедансные измерения проводились, начиная с достаточно малых перенапряжений (η=0,05-0,075 В), для которых характерны высокие значения импеданса. Увеличение катодной поляризации на 0,025 В сопровождается весьма заметным снижением импеданса. Это коррелирует с результатами, полученными методом поляризационных кривых, обработкой которых были получены низкие значения параметров уравнения Тафеля, что связано с высокой каталитической активностью Ni-P сплавов в РВВ. Покрытия с наименьшим содержанием фосфора характеризуются наименьшим импедансом, что указывает на облегченность протекания РВВ на этих сплавах.

С помощью программы «Z View-2» была подобрана эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) (рис. 2).

Согласно анализу параметров ЭЭС, увеличение перенапряжения РВВ приводит к снижению сопротивлений R_1 и R_2 на всех Ni-P покрытиях. При этом с уменьшением содержания фосфора в Ni-P покрытиях снижаются сопротивление переноса заряда R_1 и сопротивление стадии электрохимической десорбции R_2. Для Ni-P покрытий с содержанием фосфора 8% соответствует наименьшее сопротивление стадии электрохимической десорбции, которая, согласно тафелевским коэффициентам, полученным в результате обработки катодных кривых в 0,5 М H_2SO_4, является лимитирующей стадией в РВВ на Ni-P покрытиях. Кроме того, отношение R_1/R_2 с увеличением катодной поляризации изменяется, что свидетельствует о возможном обратимом характере протекания стадии разряда и электрохимической десорбции. Таким образом, Ni-P покрытие с содержанием фосфора 8% является наиболее активным катодным материалом в РВВ в кислой среде.

Элемент Варбурга (значение компонента P_d близко к 0,5, что указывает на диффузионную природу процесса) характеризующего диффузию адсорбированного водорода в покрытии.

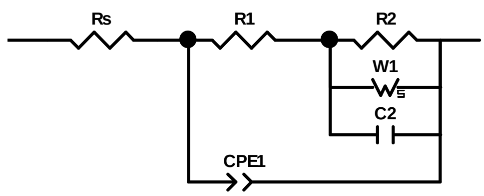


Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема для РВВ на Ni-P сплавах с различным содержанием фосфора в 0,5 М H_2SO_4.

Заключение

Понижение pH рабочего раствора и содержания фосфора в покрытиях увеличивает скорость РВВ. При этом Ni-P сплавы с наименьшим содержанием фосфора - 8% - являются наиболее активными катодными материалами в РВВ в кислой среде.

Для покрытий с содержанием фосфора 8,0 и 11,1% РВВ протекает по маршруту «разряд-электрохимическая десорбция» с замедленной стадией – электрохимической десорбцией. Полученные результаты коррелируют с результатами импедансной спектроскопии.

Цитируемая литература

[1] Lehrmann J., Diplas S., Jorgensen S. et al., Proc. 55th Ann. Meet. Of the Soc. Electrochem. Tessaloniki, p. 474, 2004.
[2] Han Q., Liu K., Chen J. et al., Int. J. Hydr. Energy, vol. 28, p. 1207, 2003,
[3] Paseka I., Electrochimica acta, vol. 53, no. 13, pp. 4537-4543, 2008.
[4] Shervedani R.K., Lasia A., J. Electrochem. Soc. vol. 144, pp. 511, 1997.

Исследование кинетики полимеризации этилена на титанмагниевых катализаторах по данным о числе и реакционной способности активных центров.

Сукулова В.В. [1,2], Барабанов А.А. [1], Захаров В.А. [1]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова, СО РАН, 630090 Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

vica-vix @mail.ru

Нанесенные титанмагниевые катализаторы (ТМК) широко используются в промышленных процессах производства полиэтилена. Постоянная потребность общества в новых материалах стимулирует непрерывный поиск новых катализаторов этого типа, позволяющих получать полиэтилен с заданными свойствами. В нашей лаборатории в последние годы был синтезирован ряд новых модификаций ТМК, обладающих повышенной активностью и улучшенной способностью к регулированию молекулярной структуры полимера [1,2].

Несмотря на большой интерес исследователей к нанесенным ТМК, ряд важных вопросов, касающихся кинетики и механизма полимеризации на этих системах остается открытым. В значительной степени это связано со сложным составом интермедиатов этих полицентровых систем, в которых число активных центров (C_p) составляет небольшую долю (≤10%) от содержания активного компонента (титана) и зависит от состава катализатора и условий полимеризации. Поэтому данные о числе активных центров (C_p) и константах скорости роста (k_p) полимерной цепи играют ключевую роль при анализе кинетики и механизма действия этих каталитических систем.

В настоящей работе методом ингибирования полимерной цепи радиоактивной окисью углерода (^{14}CO) [3,4] определены число активных центров и константа скорости роста при полимеризации этилена на новых модификациях ТМК: сверхактивном катализаторе с низким содержанием Ti и катализаторе, модифицированном путем введения в состав этокси-групп, который обладает улучшенной способностью к регулированию молекулярной массы получаемого полиэтилена. Было найдено, что высокая активность катализатора с низким содержанием Ti обусловлена высокой концентрацией активных центров, а константа скорости роста для катализатора с этокси-группами ниже, чем для известных ТМК.

Для установления возможных причин явления отклонения скорости реакции полимеризации этилена от первого порядка по мономеру, ранее описанного в литературе [5,6], было исследовано влияние концентрации мономера на величины C_p и k_p для ТМК. Было показано, что число активных центров увеличивается с ростом концентрации мономера. Также в работе изучено влияние времени полимеризации и структуры мономера (этилен, пропилен, гексен-1, 4-метил-пентен-1) на активность и величины C_p и k_p для ТМК, и на основе этих данных выявлены особенности фрагментации катализатора растущим полимером.

Таким образом, в работе получены детальные кинетические данные для новых модификаций высокоэффективных ТМК. Эти данные будут полезны при установлении деталей механизма образования и действия этих систем.

Благодарности

Авторы выражают благодарность с.н.с. к.х.н. Микенас Т.Б. за предоставленные катализаторы.

Цитируемая литература

[1] 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**

[2] 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**

[3] 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**

[4] 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**

[5] Marques M.M., Dias A.R., Costa C., Lemos F., Ribeiro F.R., Homogeneous Ziegler-Natta polymerisation: A kinetic approach. 1. Steady-state kinetics, *Polymer International*, vol. 43, pp. 77-85, **1997**

[6] Kissin Y.V., Mink R.I., Nowlin T.E., Ethylene Polymerization Reactions with Ziegler–Natta Catalysts. I. Ethylene Polymerization Kinetics and Kinetic Mechanism, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 37, pp. 4255-4272, **1999**

Изучение кинетики процесса разложения щавелевой кислоты озоном на массивном медном катализаторе

Шабалина А.В., Фахрутдинова Е.Д.

Томский государственный университет, 634090 Томск, пр. Ленина, 36

shabalinaav@gmail.com

Опыт использования озона в качестве окисляющего агента в процессах очистки воды показал его экологическую безопасность, способность глубоко окислять органические вещества, удалять железо и марганец, снижать цветность воды, дезинфицировать и улучшать ее вкус и запах. Однако часто в процессе окисления органических загрязнителей озоном образуются устойчивые формы промежуточных веществ (карбоновые кислоты, альдегиды и др.). Поэтому первостепенное внимание уделяется созданию усовершенствованных процессов окисления загрязнителей, в которых для повышения полноты разложения, эффективности и экономичности процесса озонирования используются гетерогенные или гомогенные катализаторы. Нами было показано, что массивная ячеистая медь является активным катализатором [1] в процессе разложения органических загрязнителей воды (на примере щавелевой и бензойной кислот, метиленового синего) озоном. Была показана преимущественно гетерогенная природа процесса с участием поверхности медного катализатора [2].

Однако, существуют некоторые сложности в построении кинетической модели процесса каталитического озонирования. Кинетическая кривая сигмоидальный характер (Рисунок 1), свидетельствующий либо о возможной смене режима протекания процесса, либо об изменении механизма с уменьшением концентрации реагента. В данной работе была предпринята попытка построения микрокинетической модели процесса.

Экспериментальная часть

При проведении озонирования озон подавался в систему в виде озоно-воздушной смеси постоянного состава из озонатора «Поликор–В» (концентрация озона в жидкой фазе 0,03 мг/мл мин, скорость подачи газа – 500 мл/мин. Использовался реактор (Рисунок 2), вмещающий 100 мл обрабатываемого раствора модельного соединения (щавелевой кислоты, 0,001 М). В реактор помещалась высокопористая ячеистая медь (0,4 г, удельная поверхность 5 $м^2/г$) в восстановленной форме (обработка в потоке смеси водорода и аргона при 800°C). Анализ концентрации модельного соединения проводился с использованием анализатора общего органического углерода TOC-V_{CPN}, Shimadzu.

Расчет кинетических параметров проводился методом нелинейного регрессионного анализа (пакет «Statistics», Maple 10).

Результаты и обсуждение

Рассматривался начальный участок кинетической зависимости (Рисунок 1), до 15 минут озонирования.

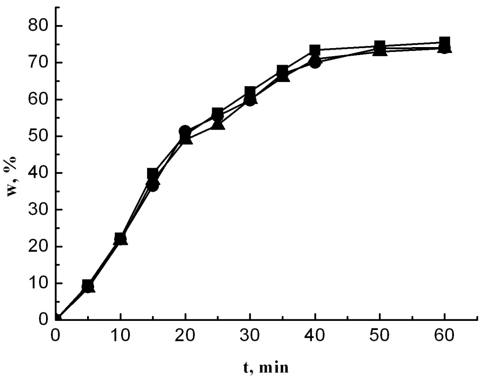


Рис. 1. Кинетическая кривая разложения щавелевой кислоты при озонировании в присутствии массивного медного катализатора.

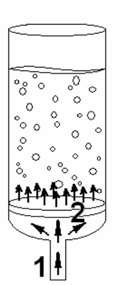


Рис. 2. Схема реактора для проведения процесса каталитического озонирования: 1-вход для подачи озоно-воздушной смеси, 2-стеклянный фильтр для диспергирования газа в жидкости.

Предполагаемый механизм (реакции 1-7) основан на взаимодействии озона и модельного соединения с активными центрами на поверхности катализатора. При взаимодействии с растворенным озоном центр переходит в окисленную форму (возможность образования оксидов меди на поверхности медного катализатора в каталитическом процессе была показана ранее [2]). Далее растворенная щавелевая кислота (значительной сорбции данного модельного соединения на поверхности медного катализатора обнаружено не было [2]) взаимодействует с окисленным центром (реакция 3) с последующим разложением до CO_2 и H_2O. Также нельзя исключать возможность прямого взаимодействия загрязнителя с неокисленным центром (реакция 4).

$$O_{3(газ)} = O_{3(р-р)} \tag{1}$$
$$Z + O_{3(р-р)} = ZO + O_{2(р-р)} \tag{2}$$
$$ZO + H_2C_2O_{4(р-р)} \rightarrow ZCO_2 + H_2CO_{3(р-р)} \tag{3}$$
$$Z + H_2C_2O_{4(р-р)} \rightarrow ZCO + H_2CO_{3(р-р)} \tag{4}$$
$$ZCO + O_{3(р-р)} = Z + CO_{2(р-р)} + O_{2(р-р)} \tag{5}$$
$$ZCO_2 = Z + CO_{2(р-р)} \tag{6}$$
$$H_2CO_{3(р-р)} = H_2O + CO_{2(р-р)} \tag{7}$$

Так как на кинетической зависимости (Рис. 1) не наблюдается замедления процесса на начальном этапе, то можно предположить, что скорость растворения озона из газовой фазы и скорость его взаимодействия с поверхностью катализатора достаточно велики. Лимитирующей стадией в вышеописанном механизме может являться стадия разрыва связи С-С в молекуле щавелевой кислоты, то есть стадия (3) или (4).

В рамках квазиравновесного приближения были получены кинетические уравнения разложения щавелевой кислоты при озонировании на массивном медном катализаторе (по уравнениям 1-7) для двух предполагаемых лимитирующих стадий: уравнение 8 – для стадии (3), уравнение 9 – для стадии (4).

$$W = \frac{k_3 C_{O_2}\left(1 - \frac{C_{H_2O}C_{CO_2}}{K_7}\right)}{K_3K_4\left(\frac{C_{O_2}}{K_3K_4C_{O_3}} + \frac{1}{K_4} + \frac{C_{CO_2}C_{O_2}^2}{C_{O_3}^2K_5K_4} + C_{щ.к.}\right)} \tag{8}$$

$$W = \frac{k_4 \frac{C_{H_2O}C_{CO_2}}{K_7}\left(\frac{K_7}{C_{H_2O}C_{CO_2}} - C_{щ.к.}\right)}{K_4\left(\frac{C_{O_2}}{K_3K_4C_{O_3}} + \frac{1}{K_4} + \frac{C_{CO_2}C_{O_2}^2}{C_{O_3}^2K_5K_4} + C_{щ.к.}\right)} \tag{9}$$

На рисунках 3 и 4 представлено сравнение экспериментальной и расчетной кривых. Оба уравнения описывают экспериментальные данные с близким коэффициентом аппроксимации.

Предложенные кинетические уравнения не описывают сигмоидальный характер экспериментальной кинетической кривой, что может свидетельствовать о протекании реакций в другом режиме (диффузионном или смешанном), или о более сложном характере процесса, чем описанный уравнения 1-7. В настоящее время ведется более детальное изучение механизма данного процесса.

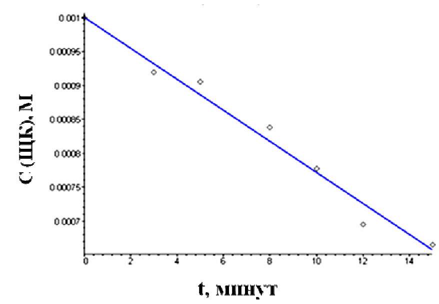


Рис. 3. Сравнение рассчитанной и экспериментальной кривых для лимитирующей стадии (3)

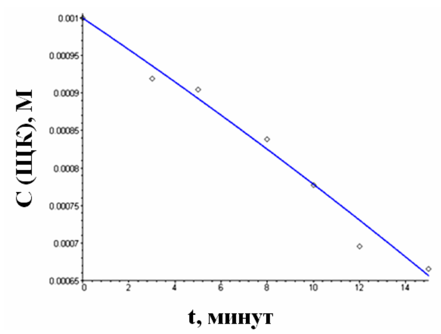


Рис. 4. Сравнение рассчитанной и экспериментальной кривых для лимитирующей стадии (4)

Благодарности

Авторы работы выражают благодарность к.х.н. Салаеву М.А. и Новикову Д.В. за ценные советы в проведении расчетов и обсуждении результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы».

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Патент РФ № 2394777, Изаак Т.И., Мокроусов Г.М., Шабалина А.В., Способ очистки воды от органических загрязнителей озоном в присутствии катализатора, 20.07.2010.

[2] Шабалина А.В., Мокроусов Г.М., Изаак Т.И., Фахрутдинова Е.Д., Иванова Ю.В., Изучение механизма разложения щавелевой кислоты озоном в воде в присутствии металлической меди, Бутлеровские сообщения, т. 24, стр. 110-121, 2011.

Ионные состояния палладия в составе оксидов с переменной валентностью

Гуляев Р.В.[1], Изаак Т.И.[2], Боронин А.И.[1,3]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5
[2]Томски й государственный университет, 634050 Томск, ул. 634050 пр. Ленина 36
[3]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

gulyaev@catalysis.ru

В настоящее время катализаторы на основе палладия и оксидов элементов с переменной валентностью являются одними из наиболее широко изучаемых объектов в реакции низкотемпературного окисления CO (НТО CO). В последние годы количество публикаций, в которых исследуется явление сильного взаимодействия палладия с кристаллической решеткой оксидов с переменной валентностью, резко выросло. Показано, что такое взаимодействие может приводить к образованию совместных оксидных фаз и формированию на их поверхности активных центров различной природы, которые существенным образом определяют каталитические свойства в реакции НТО CO [1].

Характер взаимодействия палладия с поверхностью оксида сильно зависит от валентного состояния катионов решетки оксида. Эта зависимость носит сложный характер, тем не менее, удается проследить общую тенденцию, которая заключается в том, что легкость протекания Red-Ox перехода катионов носителя M^{n+}/M^{m+} является определяющим фактором взаимодействия палладия с образованием совместных твердых растворов $Pd_xM_{1-x}O_2$.

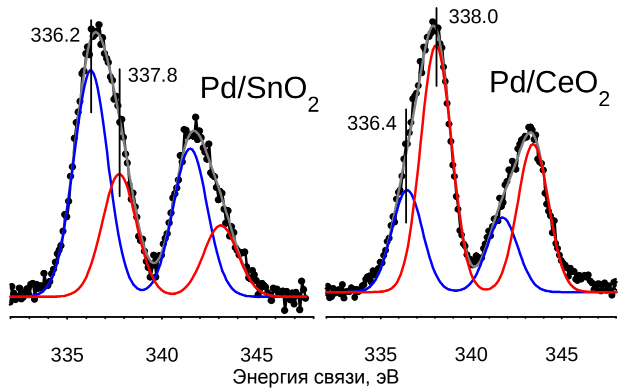


Рис. 1. Спектры линии Pd3d для катализаторов 5%Pd/MO_2.

Методом РФЭС установено, что палладий в составе данных твердых растворов на основе оксида церия и олова находится в высокоионном состоянии и характеризуется энергией связи близкой к 338 эВ (рис.1), что примерно на 1 эВ выше характерного значения для массивного PdO. В дополнение к твердому раствору на поверхности катализаторов образуются окисленные палладиевые кластеры с энергией связи линии Pd3d около 336 эВ (рис.1). Сруктура данных кластеров на настоящем этапе исследований неизвестна, однако, предполагается, что она должна быть отлична от регулярного оксида PdO.

Соотношение двух данных ионных состояний палладия сильно влияет на характер каталитического поведения образца в реакции окисления CO при температурах 0-150°C [2].

В докладе обсуждаются возможные причины влияния природы катионов оксида на соотношение палладиевых ионных форм и, как следствие, на активность катализатора.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Васильченко Д.А. за приготовление образцов (ИНХ СО РАН).

Работа выполнена при поддержке проектов РФФИ № 12-03-90828 мол_рф_нр, «Мобильность молодых ученых» и № 12-03-31613 мол_а, «Мой первый грант».

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Boronin A. I., Slavinskaya E. M., Danilova I. G., Gulyaev R. V., Amosov Yu. I., Kuznetsov P. A., Polukhina I. A., Koscheev S. V., Zaikovskii V. I., Noskov A. S., Investigation of palladium interaction with cerium oxide and its state in catalysts for low-temperature CO oxidation, *Catalysis today*, vol. 144, no. 3-4, pp. 201-211, **2009.**

[2] Gulyaev R. V., Stadnichenko A. I., Slavinskaya E. M., Ivanova A. S., Koscheev S. V., Boronin A. I., In-situ preparation and investigation of Pd/CeO_2 catalysts for low-temperature oxidation of CO, *Applied catalysis A*, vol. 439-440, pp. 41-50, **2012.**

DFT-моделирование син-анти изомеризации в замещенных бис-(η^3-аллил)никелевых комплексах

Дробышев А.В., Данилов Ф.О., Шамсиев Р.С.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86

Shamsiev.R@gmail.com

Аллильные комплексы переходных металлов участвуют во многих каталитических реакциях в качестве катализаторов или их прекурсоров. На состав и строение продуктов таких реакций заметно влияние может оказывать *син-анти* изомеризация аллильного лиганда. С целью исследования влияния заместителя при аллильном лиганде на кинетические и термодинамические характеристики *син-анти* перегруппировки выполнено квантово-химическое исследование.

Расчеты выполнены с использованием неэмпирического обменно-корреляционного функционала PBE и базисного набора типа TZ2P. Сольватационные эффекты учитывались как в явном виде (1 молекула), так и с помощью континуальной модели PCM-SMD. В качестве объектов рассмотрены гомолигандные бис-η^3-аллильные комплексы никеля (аллил – C_3H_5, 2-$CH_3C_3H_4$, 1-$CH_3C_3H_4$).

Расчеты показали, что во всех рассмотренных случаях изомеризации протекает в три стадии по схеме η^3-η^1-η^3-механизма [1]. Лимитирующей стадией этого механизма является вращение винильного фрагмента в η^1-аллильном интермедиате (рис. 1). На энергетические барьеры заметное влияние оказывает положение заместителя в аллильном лиганде. Так, в незамещенном бис-(η^3-C_3H_5)никеле величина максимальной свободной энергии активации составляет $\Delta G^{\neq}_{298,\,PCM} = 25.4$ ккал·моль$^{-1}$, а для Ni(2-$CH_3C_3H_4$)$_2$ – 26.3 ккал·моль$^{-1}$. Имеющиеся экспериментальные данные по изомеризации в Ni(η^3-C_3H_5)$_2$ (23.5 ккал·моль$^{-1}$, 30°C, ТГФ) указывают на корректность полученных значений свободных энергий активаций.

Наличие заместителя у терминального атома углерода аллильного лиганда понижает симметрию комплекса, что делает возможным существование у Ni(1-$CH_3C_3H_4$)$_2$ 12 изомеров. Кроме того, для Ni(1-$CH_3C_3H_4$)$_2$ возможно два маршрута протекания изомеризации в зависимости от типа разрываемой связи при формировании η^1-аллильного интермедиата. Свободные энергии активации в лимитирующей стадии равны 26.0 и 30.5 ккал·моль$^{-1}$. Энергетически наиболее благоприятен маршрут, включающий образование η^1-аллильного интермедиата, в котором атом никеля связан с наименее замещенным атомом углерода (Рис. 1).

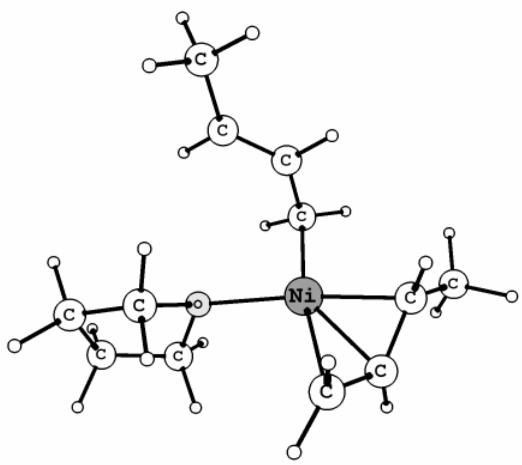


Рис. 1. Структура η^1-аллильного интермедиата в изомеризации Ni(1-$CH_3C_4H_7$)$_2$.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Niclas Solin and Kálmán J. Szabó. Mechanism of the η^3-η^1-η^3 Isomerization in Allylpalladium Complexes: Solvent Coordination, Ligand, and Substituent Effects, *Organometallics*, vol. 20, pp. 5464-5471, **2001**.

Особенности кинетики гидрогенизации нитро-, азокси- и азогрупп в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты и основания на скелетном никеле

Нгуен Х.Т., Лефедова О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, пр.Ф.Энгельса, 7

nguyenha_isuct@ymail.com

Процессы жидкофазной каталитической гидрогенизации непредельных органических соединений находят широкое применение в различных областях химии и химической технологии. Одной из основных научно–прикладных проблем тонкого органического синтеза является разработка методов подбора оптимальных условий реакций с участием замещенных нитробензолов. Известно, что гидрогенизация нитрогруппы органических соединений протекает по сложным многомаршрутным стехиометрическим механизмам с образованием целого ряда побочных и промежуточных соединений, таких как, нитрозо-, азокси-, азо- и гидразобензолов [1]. Одним из определяющих факторов в селективности реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов по отношению к промежуточным продуктам являются природа и состав растворителя.

Цель работы – изучение кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина (4НА), азоксибензола (АЗОБ) и азобензола (АЗ) на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола азеотропного состава; в том числе с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия.

Для достижения поставленной цели работы использован комплексный подход, включающий исследование закономерностей протекания реакций жидкофазной гидрогенизации кинетическим методом и аналитический контроль за ходом процесса методом газожидкостной и жидкостной хроматографии. В качестве кинетической характеристики использовали значения начальных скоростей поглощения водорода $w^0(H_2)$. Статистический анализ экспериментальных результатов показал, что погрешности в определении величин скоростей не превышали 10 %.

Экспериментально доказано, что во всех случаях реакции гидрогенизации 4НА, АЗОБ и АЗ протекают селективно до соответствующих аминов, без накопления промежуточных продуктов в реакционной смеси. На рис.1, в качестве примера, приведены кинетические кривые, характеризующие процесс восстановления 4НА до 1,4-фенилендиамина (ФДА) в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава (x_2=0.68).

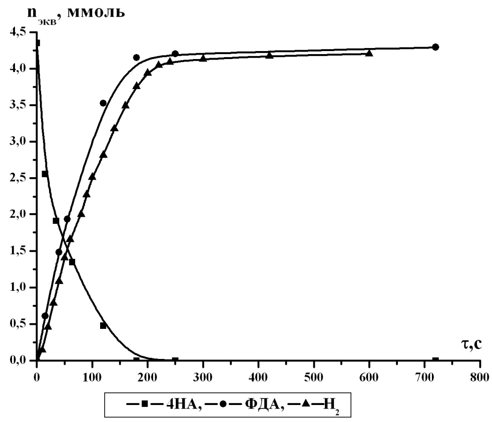


Рис. 1. Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4НА на скелетном никелевом катализаторе в водном растворе 2-пропанола при атмосферном давлении водорода; mкат=0.625±0.001 г, Топыт=303К.

Установлено, что при гидрогенизации АЗОБ и АЗ наблюдается конкурирующий характер адсорбции между исходным соединением и анилином, образующимся в ходе реакции.

При гидрогенизации всех изученных соединений наблюдается заметное участие водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора, особенно при низких степенях превращения гидрируемого соединения.

Экспериментально показано, что при введении добавок в водный раствор 2-пропанола наблюдается изменение скоростей гидрогенизации всех изученных соединений. Характер изменения начальных скоростей гидрогенизации нитро- и азоксигрупп при введении добавок носят однотипный характер: введение гидроксида натрия приводит к заметному увеличению наблюдаемой скорости гидрогенизации, а введение уксусной кислоты – ее снижению. Напротив, влияние добавок на скорость восстановления азогруппы имеет противоположный характер. В табл.1 приведены значения начальных скоростей гидрогенизации 4НА, АЗОБ и АЗ в водных растворах 2-пропанола в присутствии указанных добавок различной концентрации.

Таблица 1. Значения начальных скоростей реакций гидрогенизации 4НА, АЗОБ и АЗ в водных растворах 2-пропанола (x_2 = 0.68)

Добавка	с, моль/л	w^0 $(H_2)\cdot10^5$, моль/(г·с)
	АЗОБ	
–	0	2.9±0.2
CH_3COOH	0.01	0.42±0.02
	0.02	0.69±0.04
NaOH	0.01	3.9±0.2
	0.02	3.6±0.2
	4НА	
–	0	4.8±0.4
CH_3COOH	0.01	2.9±0.2
	0.02	3.3±0.3
NaOH	0.01	5.7±0.4
	0.02	4.7±0.4
	АЗ	
–	0	1.8±0.1
CH_3COOH	0.18	3.6±0.2
	0.36	4.5±0.1
NaOH	0.04	0.54±0.04
	0.12	0.14±0.01

Наблюдаемый характер изменения скоростей реакций гидрогенизации 4НА, АЗОБ и АЗ может быть обусловлен изменением величин адсорбции гидрируемых соединений под влиянием растворителя. Однако, анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в присутствии добавок скорость реакции гидрогенизации непропорциональна величинам адсорбции гидрируемых соединений [2]. Такое изменение скоростей реакций гидрогенизации изучаемых соединений в присутствии добавок может быть связано с изменением соотношения индивидуальных форм адсорбированного водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора.

Доказано, что на поверхности никеля и никелевых катализаторов водород адсорбируется в виде трех индивидуальных форм: слабосвязанной молекулярной – α и двух прочносвязанных атомарных – γ и β [3]. Известно, что величины адсорбции индивидуальных форм водорода наиболее существенно изменяются в области низких концентраций добавок. На рис.2 приведены значения предельных величин адсорбции α- и β-формы в зависимости от pH водного раствора при 303К [3].

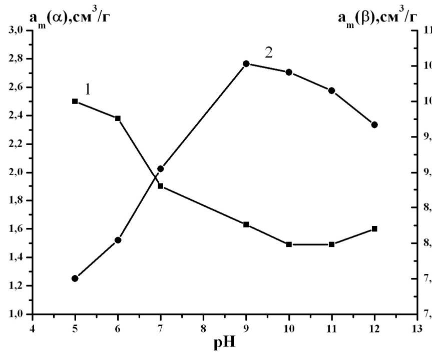


Рис. 2. Предельные величины адсорбции α- (1) и β-(2) форм водорода, адсорбированных на скелетном никеле в воде в зависимости от pH при 303К.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что характер изменения наблюдаемых скоростей реакций гидрогенизации 4НА, АЗОБ в водных растворах 2-пропанола с добавками уксусной кислоты и гидроксида натрия качественно согласуется с изменением предельных величин адсорбции β-формы, а АЗ - α-формы.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что целенаправленное регулирование скорости гидрогенизации нитро-, азокси-, и азогрупп на скелетном никелевом катализаторе возможно посредством изменения состава растворителя, в частности, введение добавок кислоты или основания. Подобное регулирование скоростей гидрогенизации различных функциональных групп крайне важно при восстановлении нитробензолов, содержащих различные заместители, в частности, 2-нитроазобензолов, являющихся исходными соединениями для получения 2Н-бензотриазолов – эффективных фотостабилизаторов полимеров [4].

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Elaine A. Gelder, S. David Jackson and C. Martin Lok., The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism, Chemical Communications, Issue 4, pp. 522-524, **2005**.

[2] Лефедова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Буданов М.В., Комаров А.А., Особенности каталитической гидрогенизации азобензолов в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты или основания, Журнал физической химии, т.86, стр. 37-41, **2012**.

[3] Барбов А.В., Шепелев М.В. Филиппов Д.В, Улитин М.В., Влияние природы и состава растворителя на термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода, адсорбированных на поверхности пористого никеля, Журнал физической химии, т.84, стр. 1757-1763, **2010**.

[4] Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Регулирование активности и селективности жидкофазных каталитических систем действием растворителя для получения продуктов тонкого органического синтеза, Коллективная монография «Химические технологии», стр.387-392, **2003**.

Активность катализатора в реакциях гидрогенизации и величины адсорбции водорода на скелетном никеле

Прозоров Д.А., Вдовин Ю.А., Лукин М.В., Улитин М.В.

Научно-исследовательский институт термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, пр. Фридриха Энгельса, 7

physchem@isuct.ru

Приоритетным направлением развития науки о катализе является использование достижений теории адсорбции в раскрытии механизмов и предвидении каталитического действия. Идеи о различной энергетической неоднородности поверхности и реакционной способности адсорбционных форм реагирующих веществ достаточно часто используются при интерпретации и моделировании кинетики реакций гидрогенизации различных классов непредельных соединений, однако подобные количественные характеристики реагирующих веществ в литературе крайне ограничены и противоречивы. Согласно закону действующих поверхностей, скорость гетерогенно-каталитиче-ских реакций пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности катализатора реагирующими веществами. Отклонения экспериментальных данных от закона действующих поверхностей в моделях, учитывающих биографическую неоднородность поверхности, заключаются в том, что кинетические уравнения имеют степенной вид, причем с дробным показателем степени, постоянным при изменении каких-либо параметров каталитической системы. Поэтому при математическом описании гетерогенно-каталитических процессов целесообразно использовать модели, учитывающие индуцированную неоднородность поверхности. Построение подобных моделей невозможно без знаний поверхностных концентраций реагирующих веществ, кинетических и термодинамических закономерностей адсорбции. Целью данной работы являлось определение величин максимальной адсорбции водорода на скелетном никелевом катализаторе и взаимосвязи данных величин с активностью скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

В качестве катализатора в работе использовали скелетный никель, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава со средним радиусом частиц 4,8 мкм гидроксидом натрия. Для определения величин максимального содержания водорода использовался пористый никелевый катализатор как лабораторный аналог скелетного никеля, который представлял собой скелетный никель, обработанный пероксидом водорода для удаления остаточного алюминия, вносящего существенные погрешности при определении величин "максимальной адсорбции водорода". Полученные катализаторы имели одинаковые удельные поверхности 90±2 $м^2/г$ и пористость 0,5±0,05 $см^3/см^3$ и позволяли проводить контролируемую дезактивацию отдельных активных центров без изменения адсорбционных свойств поверхности как структурно-нечувствительных к процессам адсорбции катализаторов. Контролируемую модификацию адсорбционных свойств поверхности скелетного никеля проводили путем подбора растворителя и селективного отравления активных центров поверхности определенной энергии с помощью каталитических ядов по ранее разработанной методике [1].

В качестве каталитических ядов в работе использовали соединения серы. В качестве гидрируемого соединения использовали малеат натрия, так как данное вещество взаимодействует с водородом в стехиометрии 1:1 без собственной деструкции и не способно окислять поверхность никеля в ходе удаления адсорбированного водорода.

Кинетические исследования реакции жидкофазной гидрогенизации проводили статическим методом в нестационарных условиях в герметичном жидкостном реакторе, обеспечивающем интенсивное перемешивание реакционной массы, при атмосферном давлении водорода. Количество поглощенного в ходе реакции водорода определяли волюмометрическим методом. Методики определения кинетических характеристик активности металлического катализатора и максимальных величин адсорбции водорода подробно описаны в [2].

В табл.1 приведены величины “максимального содержания водорода” и соотношения поверхностных атомов никеля, водорода и серы на частично дезактивированном пористом никелевом катализаторе в 0,01 н водном растворе гидроксида натрия.

Во всех сериях опытов удельное количество введенного дезактивирующего агента, приведенное на единицу массы катализатора, сохранялось одинаковым, поэтому степень дезактивации катализатора было предложено характеризовать долей свободной от яда поверхности катализатора.

Таблица 1. Величины “максимального содержания водорода” и соотношения поверхностных атомов никеля, водорода и серы на частично дезактивированном пористом никелевом катализаторе в 0,01 н водном растворе гидроксида натрия

Конц. Na_2S, ммоль/л	$a^m_{H_2}$, см^3/г	$Ni_s:H_{ads}:S$
0	17,2±0,3	1:0.59:0
0.025	17,0±0,3	1:0.58:0.01
0.075	15,0±0,3	1:0.51:0.03
0.125	13,5±0,3	1:0.46:0.05
0.175	9,0±0,2	1:0.31:0.07

Эти величины рассчитывали исходя из количества поверхностных атомов никеля, которое, согласно [3], составляет $1,5\times10^{19}$ атомов на квадратный метр поверхности катализатора, и условия полной дезактивации скелетного никеля при введении одного атома серы на 10 поверхностных атомов никеля. Полученные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2. Относительная степень дезактивации скелетного никелевого катализатора в 0,01н водных растворах гидроксида натрия, в реакциях гидрогенизации малеата натрия

Конц. Na_2S, ммоль/л	Падение, $r_н$, %	Доля акт. пов., %
0	100	100
0.025	74	70
0.075	59	50
0.125	39	30
0.175	30	10

Приведенные зависимости наблюдаемой скорости и рассчитанных константы скорости от состава растворителя и природы дезактивирующего агента имеют сложный характер. По всей видимости, данный факт обусловлен перераспределением индивидуальных форм адсорбированного водорода, которое происходит под влиянием растворителя. Поэтому отсутствие явной корреляции между общим содержанием водорода в катализаторе и падением активности скелетного никелевого катализатора в гидрогенизационных процессах указывает на преимущественный характер гидрирования малеата натрия той или иной формой адсорбированного водорода.

Действительно, в работе [4] утверждается, что при pH объемной фазы больше 12 на поверхности катализатора содержится в основном прочносвязанный водород. С другой стороны, по данным [5], гидрогенизация малеата натрия происходит преимущественно слабосвязанной формой адсорбированного водорода. При этом увеличение концентрации дезактивирующего агента в первую очередь уменьшает долю прочно связанного водорода, поэтому рост концентрации дезактивирующего агента в слабощелочных растворах гидроксида натрия приводит не только к уменьшению общего содержания водорода, но и к дополнительному снижению удельного содержания прочносвязанного адсорбированного водорода, что будет еще сильнее уменьшать каталитическую активность скелетного никеля.

Таким образом, данные, полученные в работе, позволяют утверждать, что параметры активности никелевого катализатора несимбатны величине активной по отношению к водороду поверхности. В связи с этим, для поиска корреляций между активностью и селективностью металлических катализаторов с величинами и термодинамическими параметрами адсорбционных состояний реагирующих веществ необходимо использовать модели, учитывающие как структуру поверхности катализатора, так и взаимодействия адсорбированных молекул. Можно утверждать, что строгий расчет активности гетерогенно-каталитической системы в рамках подобных моделей будет представлять собой задачу статистической механики. Одной из микроскопических моделей, которые могут быть использованы для решения данной задачи, является модель Изинга, основанная на представлениях о поверхности с дискретной неоднородностью и позволяющая с помощью методов статистических исследований объяснить изменение скорости бимолекулярных реакций, протекающих как по адсорбционному так и по ударному механизмам, при изменении степени покрытия поверхности в ходе протекания каталитического процесса.

Цитируемая литература

[1] Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Лукин М.В., Улитин М.В., Теплоты адсорбции водорода на дезактивированном пористом никеле из водного раствора гидроксида натрия, Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, Т. 53, № 9, стр. 18-21, **2010**.

[2] Барбов А.В., Улитин М.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. Пористый никель как катализатор реакций жидкофазной гидрогенизации, Журн. прикл. химии., Т. 66, №3, стр. 497–505, **1993**.

[3] Закумбаева Г.Д., Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы, Алма-Ата:Наука, стр. 303, **1978**.

[4] Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции / Под ред. О.И. Койфмана, М.В. Улитина; ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т., Иваново, стр. 256, **2009**.

[5] Сокольский Д.В., Гидрирование в растворах, Алма-Ата: Наука, стр. 436, **1979**.

Кинетика гидрогенизации азобензола и фенилгидроксиламина в водных растворах 2-пропанола на скелетном никелевом катализаторе

Романенко Ю.Е., Лефёдова О.В., Буданов М.А.

Научно-исследовательский институт термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета, 153000 Иваново, пр. Фридриха Энгельса, 7

physchem@isuct.ru

В химии и технологии органических красителей и полупродуктов ощущается постоянно растущий спрос на ароматические амины различного строения. В связи с этим, изучение кинетических закономерностей и стадийности реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов и продуктов неполного восстановления нитрогруппы, а также выбор условий, обеспечивающих увеличение селективности реакций по отношению к аминам, представляется важной и актуальной задачей.

В работе изучена кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации продуктов неполного восстановления нитрогруппы – азобензола и фенилгидроксиламина на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола различного состава [1]. Условия проведения реакции были выбраны таким образом, что процесс протекал селективно до анилина, и накопления промежуточных продуктов в объеме жидкой фазы не наблюдалось. Примеры кинетических кривых приведены на рис.1.

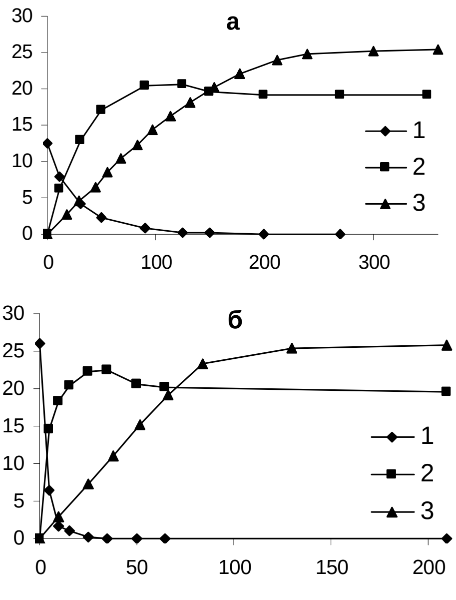


Рис. 1. Зависимость концентраций (моль/м^3) азобензола (а) и фенилгидроксиламина (б) от времени реакции (с): 1 – исходное соединение. 2 – анилин, 3 – водород.

Проведённые исследования показали, что зависимость концентрации продукта реакции от времени процесса имеет экстремум в области, отвечающей конверсии исходного соединения, близкой к 100 %. Одной из причин подобной зависимости может быть конкурирующий характер адсорбции между исходным соединением и образующимся амином. Установлено, что реакции гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола протекают в условиях диффузионного торможения по восстановителю. Степень использования поверхности при гидрогенизации азобензола составляет 0.9, в то время как для фенилгидроксиламина она снижается до 0.7. Рост диффузионного торможения по водороду может приводить к протеканию побочных процессов, в частности, к образованию поверхностных и фазовых окислов никелевого катализатора.

На основании полученных экспериментальных данных и расчета кинетических характеристик, изучаемых реакций, были разработаны кинетические модели, включающие основные стадии процесса гидрогенизации фенилгидроксиламина и азобензола. Стадии превращений фенилгидроксиламина, учтенные в предлагаемой кинетической модели, приведены ниже:

$$1. H_2 + Y \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} YH_2$$

$$2. R + Z \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\leftrightarrow}} RZ$$

$$3. RH_2 + Z \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\leftrightarrow}} RH_2Z$$

$$4. RZ + YH_2 \overset{k_4}{\rightarrow} RH_2Z + Y$$

$$5. R + RH_2Z \underset{k_{-5}}{\overset{k_5}{\leftrightarrow}} RZ + RH_2Z$$

$$6. RZ + H_2O \overset{k_6}{\rightarrow} RH_2 + ZO$$

$$7. ZO + YH2 \overset{k_7}{\rightarrow} Z + Y + H_2O$$

Было рассмотрено несколько вариантов кинетической модели, базирующейся на следующих положениях:
– принято, что адсорбция водорода, а также гидрируемого соединения и продукта реакции протекает обратимо;
– гидрогенизация исходных соединений за счет взаимодействия с водородом, связанным с активными центрами поверхности катализатора протекают необратимо;
– адсорбция водорода предполагает участие как одного, так и двух активных центров поверхности катализатора;
– водород и молекулы органических соединений не конкурируют за активные центры поверхности катализатора, в то время как адсорбция исходного и конечного соединения может идти по конкурентному и неконкурентному механизмам адсорбции;
– взаимодействие исходного соединения с активными центрами может сопровождаться окислением поверхности катализатора или его отсутствием.

Часть констант скоростей стадий рассчитывались непосредственно по экспериментальным данным, соотношение констант обратимых стадий были взаимозависимыми и отвечали строго фиксированным значениям, часть констант варьировалась.

Проверка соответствия предлагаемой модели экспериментальным данным проводилась по трём независимым параметрам – изменению концентраций фенилгидроксиламина (азобензола), анилина, а также наблюдаемой скорости поглощения водорода из газовой фазы как функции времени. Проведение процедуры минимизации с фиксированными и варьируемыми значениями констант позволило получить расчетные зависимости концентраций всех участников реакции во времени.

Данные рисунка 2 иллюстрируют соответствие модельных расчетов экспериментальным значениям соответствующих концентраций исходного соединения и продукта реакции от времени процесса.

Расчёты по предлагаемой кинетической модели показали, что лучшее согласование с экспериментом наблюдалось в случае, когда учитывалось следующее:
– адсорбция водорода отвечает одноцентровой модели;
– адсорбция водорода и органики идёт по неконкурентному механизму, исходного и конечного соединения – по конкурентному;
– при гидрогенизации продуктов неполного восстановления нитрогруппы возможно окисление поверхности катализатора. Учет данной стадии необходим при описании кинетики реакции гидрогенизации фенилгидроксиламина.

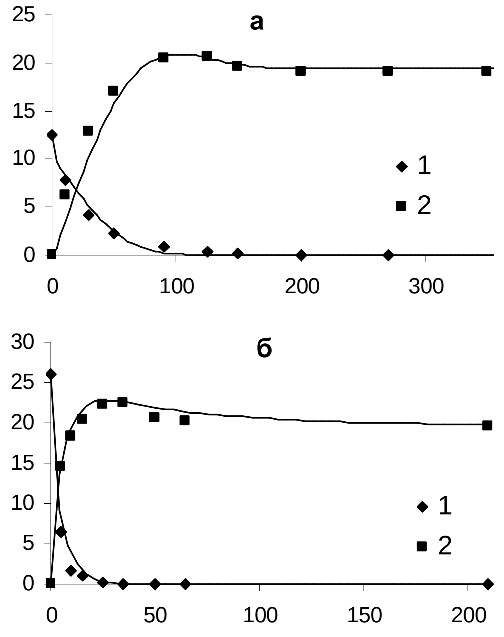


Рис. 2. Зависимость концентраций (моль/м^3) азобензола (а) и фенилгидроксиламина (б) от времени реакции (с): линия – расчёт, точки – эксперимент; 1 – исходное соединение, 2 – анилин.

Известно, что азобензолы не обладают окислительной способностью, поэтому стадии 6 и 7 при описании кинетики гидрогенизации азобензола были исключены, так как в противном случае это приводило к большему расхождению экспериментальных и расчетных значений концентраций всех участников реакции.

Таким образом, можно констатировать, что предлагаемая кинетическая модель удовлетворительно описывает всю совокупность полученных экспериментальных данных и в дальнейшем может быть использована как элемент общей кинетической модели при описании реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов.

Цитируемая литература

[1] Лефёдова О.В., Нгуен Тхи Тху Ха, Комаров А.А., Буданов М.А., Особенности каталитической гидрогенизации фенилгидроксиламина в водных растворах 2-пропанола на скелетном никелевом катизаторе, Журн. физ. химии., Т.86, №1, стр. 37-41, **2012**.

Влияние растворимости изомеров нитрофенола на скорость их каталитического восстановления в водном растворе 2-пропанола

Сергеева В.Е., Немцева М.П., Миненкова И.В.

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

physchem@isuct.ru

Данная работа является этапом комплексного исследования кинетических закономерностей гетерогенно-каталитической гидрогенизации замещенных нитробензолов в жидкой фазе. Цель исследования заключалась в определении величины растворимости изомеров нитрофенола в растворителе 2-пропанол–вода и в выявлении ее взаимосвязи со скоростью процесса.

Для достижения поставленной цели были исследованы закономерности гидрогенизации различных изомеров нитрофенола на никелевом катализаторе в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава.

Гидрогенизацию изомеров нитрофенола проводили при атмосферном давлении водорода и температуре 303 К в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы. Скелетный никель получали обработкой никель-алюминиевого сплава концентрированным раствором гидроксида натрия. Готовый катализатор промывали декантацией дистиллированной водой и используемым растворителем. Объем поглощенного водорода определяли с помощью системы газовых бюреток. Скорость гидрогенизации рассчитывали по объему водорода, поглощенного за определенный интервал времени. Определение величины растворимости нитрофенолов в различных средах проводили с помощью жидкостного хроматографа.

Установлено, что минимальной растворимостью в водно-спиртовой среде обладает *орто*-изомер (209 г/л), а максимальной – *пара*-изомер нитрофенола (787 г/л).

Следует отметить, что характер кинетических кривых, представленных в виде зависимости скорости гидрогенизации от объема поглощенного водорода сохраняется при изменении положения заместителя в молекуле нитрофенола. В начале реакции наблюдается снижение скорости каталитической реакции, что может быть связано с сильной адсорбционной способностью нитрогруппы, благодаря которой молекулы нитрофенола вытесняют адсорбированный водород и затрудняют его возобновление из газовой фазы. Поэтому стационарная концентрация активного водорода на поверхности катализатора устанавливается на более низком уровне, чем в начале восстановления.

В качестве кинетической характеристики процесса использовалась удельная скорость поглощения водорода на стационарном участке кривой, который соответствовал нулевому порядку по водороду (r_0, см^3 H_2/мин·г Ni). Полученные результаты показали, что с наибольшей скоростью восстанавливается *орто*-, а с наименьшей – *пара*-изомер нитрофенола.

Согласно данным рис. 1, порядок изменения скорости гидрогенизации изомеров нитрофенола согласуется с изменением их растворимости – с ростом растворимости всех изомеров скорость реакции уменьшается.

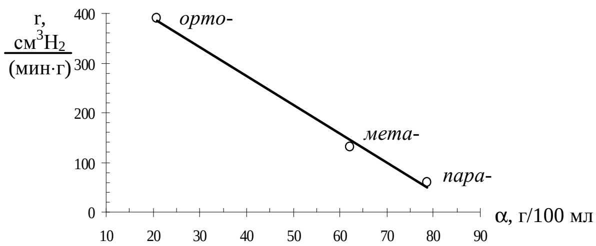


Рис. 1. Зависимость скорости восстановления нитрофенолов от их растворимости в растворителе 2-пропанол–вода.

Самые высокие скорости гидрогенизации для *орто*-нитрофенола могут быть обусловлены стерическими затруднениями и нкомпланарностью молекул. В этом случае возможно образование внутримолекулярной водородной связи между одним кислородом нитрогруппы и водородом функциональной группы, что должно способствовать росту величины адсорбции *орто*-изомера по сравнению с двумя другими. Поэтому, в условиях отсутствия дефицита водорода, адсорбированного на поверхности катализатора, скорость восстановления *орто*-нитрофенола должна быть наибольшей, что полностью согласуется с экспериментально полученными данными.

Таким образом, зависимость скорости гидрогенизации от растворимости в первую очередь обусловлена изменением величины адсорбции нитросоединения.

Квантово-химическое моделирование деоксигенации жирных кислот на палладиевых кластерах

Шамсиев Р.С.

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86

Shamsiev.R@gmail.com

Превращение жирных кислот в углеводороды вызывает в настоящее время повышенный интерес в связи с тем, что оно может служить основой для получения биотоплива из возобновляемого растительного сырья. На примере стеариновой кислоты [1, 2] установлено, что в присутствии палладиевых катализаторов (нанесенных на γ-Al_2O_3), при температуре 350ºС, в основном, протекают реакции декарбоксилирования и декарбонилирования кислот до углеводородов. Целью данной работы было квантово-химическое моделирование реакций декарбоксилирования и декарбонилирования пропионовой кислоты (как модели стеариновой кислоты) на палладиевых центрах.

Квантово-химическое моделирование выполнено в скаляр-релятивистском методе теории функционала плотности. Использован неэмпирический обменно-корреляционный функционал PBE и полноэлектронный базисный набор L11 [3]. Активные центры катализатора моделировались кластером из 15 атомов палладия. Оптимизация строения двухслойной плоскостной структуры привела к более стабильной неплоской структуре с симметрией C2*v*. При этом основное септетное состояние полученной структуры Pd_{15} энергетически выгоднее синглетного на 6.2 ккал/моль. Каждый из находящихся в верхнем слое двух атомов палладия (рис. 1) связан с 7 другими атомами Pd. Длина этих связей равна в среднем 2.76 Å, что хорошо согласуется со средней длиной связи Pd−Pd в кластерах подобного размера. Поскольку в экспериментальных условиях всегда присутствует водород, то для более строгого моделирования в модельный центр (Pd_{15}) была введена одна молекула H_2, диссоциированная на атомы.

Расчеты показали, что стадии разрыва связей C−H и C−C в молекуле пропионовой кислоты на центре $Pd_{15}\cdot(H)_2$ и на малом кластере Pd_4 [2] не имеют существенных различий. Наиболее высокую энергию на всем пути деоксигенации имеет активированный комплекс разрыва C−C связи ($\Delta G^{\neq}_{623}$ = 32.3 ккал·моль$^{-1}$, рис. 1). В результате протекания этой стадии формируются молекула этилена и частица –COOH, связанные с палладиевым центром. Дальнейший распад фрагмента –COOH может протекать по двум направлениям: перенос атома H на палладиевый центр с образованием CO_2 (декарбоксилирование) и разрыв по связи CO−OH (декарбонилирование). Несмотря на термодинамическую выгодность реакции декарбоксилирования, с кинетической точки зрения, наиболее предпочтительным направлением деоксигенации является декарбонилирование. Данный факт согласуется с экспериментальными наблюдениями.

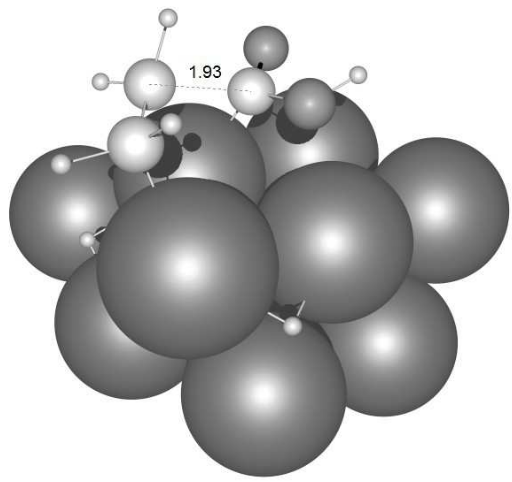


Рис. 1. Структура активированного комплекса стадии разрыва С-С связи в молекуле пропионовой кислоты на $Pd_{15}\cdot(H)_2$.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кацман Е.А., Подоплелова Т.А., Флид В.Р., Получение моторных топлив из непищевых растительных масел и жиров, Нефтехимия, т. 50, № 4, стр. 317-323, **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**.

[3] Laikov D.N., A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 416, pp. 116-120, **2005**.

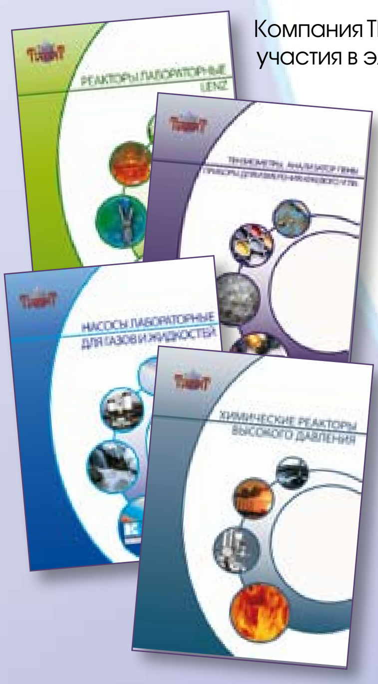
ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ЛАБОРАТОРИИ И ПРОИЗВОДСТВА

Компания ООО «ТИРИТ» (г.Москва) занимается поставками оборудования более 5 лет. Наш опыт позволяет решать задачи по подбору как простого, так и самого сложного оборудования. Мы можем Вам предложить как каталожные позиции, так и комплексные проекты, в которых сведено оборудование разных производителей. Наши специалисты детально прорабатывают каждый проект, и в результате Вы получаете то, что Вам действительно нужно.

В настоящий момент мы специализируемся на оборудовании для химической отрасли, в частности, синтез полимеров и компаундов, исследование катализаторов, производство малотоннажной химии и т.п. Кроме того, мы работаем с производителями фармацевтических препаратов, косметики, пищевых продуктов, лакокрасочных материалов и прочее.

Компания ТИРИТ предлагает широкий спектр современного лабораторного и производственного оборудования от ведущих европейских и американских производителей. По ряду позиций наша фирма является эксклюзивным поставщиком на территории России и стран СНГ. Мы стремимся дополнять нашу линейку оборудования новым интересными востребованными позициями.

· Анализаторы стабильности эмульсий и суспензий
· Анализаторы точки плавления
· Анализатор пены
· Диспергаторы лабораторные и промышленные
· Дистилляционные установки
· Гомогенизаторы высокого давления
· Испарители роторные и пленочные
· Камеры испытательные
· Камеры климатические
· Мельницы и измельчители
· Мешалки верхнеприводные и магнитные
· Насосы дозирующие и перекачивающие
· Насосы вакуумные
· Насосы в ОЕМ-исполнении (для производителей оборудования)
· Нутч-фильтры, друк-фильтры
· Печи высокотемпературные
· Реакционный калориметр
· Реакторы стеклянные, металлические, эмалированные
· Реакторы проточные
· Сушки лабораторные и промышленные
· Тензиометры, приборы для измерения краевого угла
· Термостаты и криостаты
· Центрифуги фильтрующие
· Шкафы сушильные
· Шланги лабораторные



Компания ТИРИТ зарегистрирована на электронных площадках Сбербанк-АСТ, РосЭлТорг, АКД, Фабрикант, для участия в электронных торгах, проводимых государственными учебными и исследовательскими институтами.

Офис компании расположен в Москве, но мы работаем со всеми регионами России, а также осуществляем поставки в Белоруссию и Казахстан. Технические специалисты ТИРИТ, прошедшие стажировку у производителей, выезжают на запуск и обучение персонала. Кроме того, наши клиенты могут получить поддержку или консультацию по телефону или электронной почте. На все поставляемое оборудование предоставляется гарантия, мы также осуществляем послегарантийную поддержку. Ремонт оборудования, в случае необходимости, производится в сервисном центре в Москве.

Компания ТИРИТ принимает участие в выставках (Аналитика, Химия, Фармтех и др.), на которых можно увидеть оборудование, напрямую пообщаться со специалистами, взять тематические каталоги. Электронную версию каталогов можно загрузить на нашем сайте, как правило, каталоги обновляются перед выставками. Мы также рассылаем печатные версии каталогов нашим потенциальным покупателям.

Наш коллектив - это команда профессионалов, всегда готовых оказать содействие при решении Ваших задач. Нашу компанию характеризуют индивидуальный подход к клиентам, надежность и четкость в работе, ценовая политика, согласованная с зарубежными производителями.

ООО «ТИРИТ» (г.Москва) **E-mail: info@tirit.org**
Тел./факс: (495) 223-18-03 **Сайт: www.tirit.org**

АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТИ

www.surfaceanalysis.ru

AXIS ULTRA DLD

Рентгеновский

Фотоэлектронный

Спектрометр

Qtac 100

Количественный

Анализ

Верхнего

Атомного

Слоя

TOF.SIMS 5

Времяпролетный

Вторично-ионный

Масспектрометр

Quanta 3D

Двулучевой

Сканирующий

Электронный

Микроскоп

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ

Метод анализа поверхности	Элементы, информация	Чувствительность	Разрешение по глубине	Разрешение по поверхности	Производитель
Оптическая микроскопия	---	---	---	500 нм	KEYENCE
Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	---	---	--- 10 нм	0.1 нм	FEI COMPANY Tools for Nanotech
Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)	---	---	< 1 нм	1 нм	
Энергодисперсионный (EDX) Волновой (WDX)	Na-U, атомарный анализ	0.1 % 0.01 %	10 нм	>10 000 нм	
Вторично ионная масс-спектроскопия (ВИМС)	H-10 000 а.е.м. Молекулярный анализ	$10^7/см^2$ $10^{15}/см^3$	< 1 нм	<50 нм От 1*1 мкм до 10*10 мм	iONTOF
Рассеяние медленных ионов (LEIS)	B-U, элементный анализ	0.01 % - 1 ppm От монослоя	<0.3 нм	1 000 нм	
Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС)	Li-U, элементный анализ	0,1 – 0.01 %	<5 нм	<3 000 нм	KRATOS ANALYTICAL A SHIMADZU GROUP COMPANY
Оже-спектроскопия	Li-U, элементный анализ	0,1 %	<5 нм	<50 нм	
Профилометрия	---	---	< 1 нм	10 нм	

www.technoinfo.ru TechnoInfo +7 (499) 243-66-26

Секция 3
«Перспективные каталитические процессы»

Синтез хинолинов реакцией анилина со спиртами и CCl_4 под действием Fe-содержащих катализаторов

Аминов Р.И., Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075 Уфа, пр. Октября, 141

aminoff87@rambler.ru

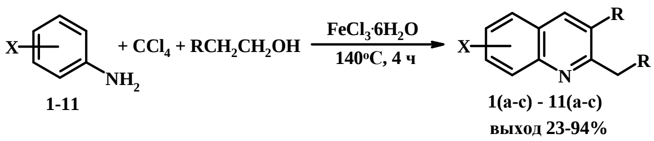
Хинолин и его производные находят широкое практическое применение и используются для получения ингибиторов кислотной коррозии металлов, экстрагентов, сорбентов и цианиновых красителей.

На основе производных хинолина созданы высокоэффективные антималярийные, противосудорожные, антибактериальные лекарственные препараты [1-3].

В последние годы для синтеза замещенных хинолинов все чаще используют металлокомплексные катализаторы. Комплексы таких металлов, как Ru, Pd, Pr, La и Fe катализируют реакцию доступных анилинов с различными органическими субстратами (в основном с альдегидами) с образованием хинолинов [4-10].

В настоящей работе предлагается новый метод синтеза хинолинов, основанный на реакциях анилина и его производных с алифатическими спиртами в присутствии катализаторов на основе соединений железа: $FeCl_3{\cdot}6H_2O$, $FeCl_3$, $FeCl_2{\cdot}4H_2O$, $Fe(C_2H_5)_2$, $Fe(acac)_3$, $Fe(OAc)_2$, $Fe_2(CO)_9$; лучшим из них является $FeCl_3{\cdot}6H_2O$.

При взаимодействии замещенных анилинов (1-11) ($XC_6H_4NH_2$, где X=H, *o (m, p)*-CH_3, o-C_2H_5, *o (m, p)*-OCH_3, *o (m, p)*-Cl, 3,4-Cl_2) со спиртами ROH (где R = C_2H_5, *н*-C_3H_7, *н*-C_4H_9) в присутствии катализатора $FeCl_3{\cdot}H_2O$, при 140°C в среде CCl_4 в течение 4 часов образуются замещенные хинолины (1(a-c) – 11(a-c)) с выходами 23-94% Реакция проводится путем двух этапной загрузки исходных реагентов, при их следующем мольном соотношении: [катализатор]:[анилин]:[CCl_4]:[ROH] =2:100:200:400.



R = H (a), CH_3 (b), C_2H_5 (c)
X = H (1), *o*-CH_3 (2), *m*-CH_3 (3), *p*-CH_3 (4), *o*-C_2H_5 (5), *o*-Cl (6), *m*-Cl (7), *p*-Cl (8), 3,4-Cl (9), *m*-OMe (10), *p*-OMe (11)

Реакция имеет общий характер, в нее вступают этанол, пропанол-1 и бутанол-1.

Предположительный механизм реакции включает стадию окисления спирта с помощью CCl_4 с последовательным образованием вначале алкилгипохлорита, затем альдегида. На следующей стадии альдегид вступает в реакцию с анилином, давая основание Шиффа, которое в условиях реакции димеризуется. Димер, в свою очередь претерпевает гетероциклизацию и дегидрирование, превращаясь в замещенный хинолин.

Таким образом, реакцией анилинов со спиртами и CCl_4 под действием $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ синтезированы замещенные хинолины (1(a-c) – 11(a-c)) с выходами 23-94%.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 12-03-00183).

Цитируемая литература

[1] Larsen R.D., Corley E.G., King A.O., Carrol J.D., Davis P., Verhoeven T.R., Reider P.J., Labelle M., Gaunthier J.Y., Xiang Y.B., Zamboni R.J., Journal of Organic Chemistry, vol. 61, p. 3398, 1996.
[2] Chen Y.-L., Fang K.-C., Sheu J.-Y., Hsu S.-L., Tzeng C.-C. Journal of Medicinal Chemistry, vol. 44, pp. 2374, 2001.
[3] Roma G., Braccio M.D., Grossi G., Mattioli F., Ghia M., European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 35, p. 1021, 2000.
[4] Diamond S.E., Szalkiewicz A., Mares F., Journal of the American Chemical Society, vol. 101, pp. 490, 1979.

[5] Cho C.S., Oh B.H., Shim S.C., Tetrahedron Letters, vol. 40, p. 1499, 1999.
[6] Cho C.S., Oh B.H., Kim J.S., Kim T.-J., Shim S.C., Chemical Communications, p. 1885, 2000.
[7] Cho C.S., Kim J.S., Oh B.H., Kim T.-J., Shim S.C., Yoon N.S., Tetrahedron, vol. 56, p. 7747, 2000.
[8] Brunet J.-J., Chu N..C., Diallo O., Vincendeau S., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 240, p. 245, 2005.
[9] 12. Watanabe Y., Tsuji Y., Ohsugi Y., Shida J. Bulletin of the Chemical Society of Japan, vol. 56, p. 2452, 1983.
[10] Селимов Ф.А., Джемилев У.М., Пташко О.А. Металлокомплексный катализ в синтезе пиридиновых оснований. М.: Химия, стр. 1-303, 2003.

Исследование модельных катализаторов электровосстановления кислорода на основе синтетических волокон

Головин В.А.[1,2], Окунев А.Г.[1], Симонов П.А.[1]

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

itancaforever@gmail.com

Последнее десятилетие ознаменовалось повышенным интересом к топливным элементам как к альтернативным источникам электрической энергии. Это связано с универсальностью этих устройств, а также их независимостью от внешних условий и экологичностью (в окружающую среду выделятся только вода). Одним из ограничений практического использования топливных элементов является высокая стоимость катодных катализаторов, содержащих 40-60% платины. Поэтому значительные усилия исследователей направлены на повышение эффективности функционирования катода. Для повышения активности катализатора, частицы Pt должны иметь размеры 3-4 нм и локализоваться в порах носителя, доступных для полимерного электролита. Носитель должен обладать достаточно высокой удельной поверхностью для поддержания требуемой дисперсности наночастиц Pt, содержать крупные поры для свободного транспорта окислителя (кислород, воздух) и обладать высокой электропроводностью. Эти качества присущи углеродным волокнам, получаемым электроспиннингом.

Электроспиннинг является методом, с использованием которого вязкий раствор полимера вытягивают в тонкие нити при их ускорении в электрическом поле. В настоящее время при помощи электроспиннинга получено много различных материалов для различных областей катализа: носителей и катализаторов [1], материала для газодиффузионного слоя в топливных элементах [2]. Следует указать, что работы, посвященные использованию таких волокон в качестве носителей для катодных платиносодержащих катализаторов, практически отсутствуют.

В настоящей работе предпринята попытка создания платинового катализатора на углеродном волокне, полученном методом электроспиннинга золя SiO_2, стабилизированного поливинилпирролидоном, с последующей карбонизацией полимера. Выявлены закономерности формирования углеродных волокон при варьировании состава золя и термической обработки получаемого электроспиннингом материала. Найдены оптимальные условия синтеза углеродных волокон.

На полученную углеродную подложку (рис. 1) платину наносили методом гидролитического осаждения из раствора платинахлористоводородной кислоты.

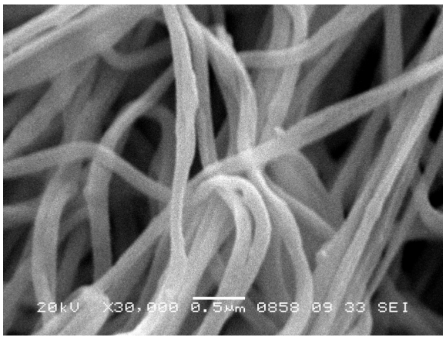


Рис. 1. Углеродные волокна, полученные с использованием метода электроспиннинга.

Носитель и катализатор на основе полученных углеродных волокон исследовали комплексом методов, включая электронную микроскопию, хемосорбцию CO, порометрию и определение электрохимической активности Pt в топливном элементе. Полученные данные свидетельствуют о перспективности предложенного подхода получения катодных катализаторов для твердополимерных топливных элементов.

Благодарности

Авторы выражают Лебедевой А.О. за помощь в получении полимерных волокон, Супруну Е.А. за проведение экспериментов СЭМ, Мельгунову М.С. за проведение адсорбционных измерений.

Цитируемая литература

[1] Zexuan Donga, Scott J. Kennedyb, Yiquan Wua, *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 4886-4904, **2011**.
[2] Miaoyu Li, Shizhen Zhao, Gaoyi Han, Binsheng Yang, *Journal of Power Sources*, vol. 191, pp. 351-356, **2009**.

Жидкофазное окисление глюкозы в глюконовую кислоту в присутствии моно- и биметаллических Au-, Pd-, Ru-содержащих катализаторов

Громов[1,2] Н.В., Делидович[1] И.В., Таран[1] О.П., Пармон[1,2] В.Н.

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский государственный университет, 634090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

gromov_n_v@inbox.ru

Переработка возобновляемого сырья в востребованные органические вещества является актуальной темой современных химических исследований. Перспективным альтернативным источником энергии и химического сырья представляется растительная биомасса [1], которая на 75% состоит из углеводного сырья [2]. Глюкозу производят путем переработки биомассы, причем она может производиться не только из пищевой сельскохозяйственной продукции, но и из целлюлозы, являющейся основным компонентом древесины и сельскохозяйственных отходов различного происхождения. Именно это делает глюкозу привлекательным возобновляемым промышленным сырьем. Глюконовая кислота, получаемая селективным окислением глюкозы, широко используется в медицине, целлюлозно-бумажной, текстильной и фармацевтической отраслях промышленности. В данной работе изучался процесс ее получения путем жидкофазного окисления глюкозы молекулярным кислородом в присутствии гетерогенных катализаторов. Проведено сравнительное исследование каталитической активности моно- и биметаллических Pd-, Au-, Ru-содержащих катализаторов, нанесенных на углеродный носитель Сибунит и Al_2O_3 [3-5], с целью выявления параметров наиболее эффективного (активного и стабильного) катализатора.

Тестирование катализаторов при малых соотношениях глюкоза:металл показало, что наблюдаемая скорость реакции не зависит от таких параметров катализатора, как природа активного компонента и его дисперсность и определяется процессом массопереноса O_2 из газовой в жидкую фазу. В этом режиме наблюдаемая скорость реакции выше в присутствии катализаторов на углеродном носителе, чем в присутствии катализаторов на Al_2O_3.

Установлено, что при высоком соотношении глюкоза:металл скорость реакции лимитируется либо кинетикой, либо внутренней диффузией кислорода в грануле катализатора. В этом режиме активность металлических наночастиц, нанесенных на Al_2O_3 выше, чем нанесенных на углеродных носитель.

Монометаллические катализаторы Pd/C, Au/C и Au/Al_2O_3 проявили высокую активность. Получены зависимости активности катализаторов от размера наночастиц активного компонента.

Сравнительное исследование биметаллических катализаторов Pd-Ru/C и Pd-Au/C показало, что палладий-золотой катализатор проявляет более высокую активность и стабильность в реакционных условиях. Для катализаторов Pd-Au/C и Pd-Au/Al_2O_3, содержащих нанесенные сплавные биметаллические частицы, обнаружен синергетический эффект. В результате тестирования широкого ряда образцов с различным соотношением металлов при суммарном содержании ~ 2 вес. % и близкой дисперсностью активного компонента (<d> ~2 нм) было установлено, что синергетический эффект максимально проявляется для катализаторов, содержащих 20 мольных % палладия.

Выявлена высокая степень использования катализаторов Au/Al_2O_3 и Pd-Au/Al_2O_3 (> 90%) и Pd/C (90-95%) и низкая (50-70%) для Au/C и Pd-Au/C.

Показано, что катализаторы Pd/C отравляются в ходе реакции или при хранении на воздухе из-за образования поверхностного оксида металла. Обработка палладиевого катализатора водородом ведет к полной регенерации его каталитических свойств. Катализаторы Au/Al_2O_3 продемонстрировали высокую стабильность в реакционных условиях.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Yang, P., Kobatashi, H., Fukuoka A., *Chinese Journal of Calal.*, vol. 32, pp. 716-722, **2011**.
[2] Röper, H., *Starch*, vol. 54, pp. 9-11, **2002**.
[3] Moroz, B.L., Pyrjaev, P.A. et al., *Catal. Today.*, vol. 144, p. 292, **2009**.
[4] Pyrjaev. P.A., Moroz, B.L. et al., *Kinet. Catal.*, vol. 51, p. 885, **2010**.
[5] Simakova, O.A., Simonov, P.A. et al., *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 95, pp. 3-12, **2008**.

Сравнение каталитической активности сульфидных $CoMo/Al_2O_3$ и $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов в реакциях гидродеоксигенации метилпальмитата и рапсового масла

Делий И.В.[1,2], Шаманаев И.В.[1,2], Алешина Г.И.[1], Власова Е.Н.[1], Александров П.В.[1], Нуждин А.Л.[1], Бухтиярова Г.А.[1]

[1]Инстиут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

delij@catalysis.ru

В последнее время значительный интерес исследователей привлекают процессы глубокой переработки компонентов био-сырья, такого как непищевые растительные масла, в ценные химические продукты и моторные топлива. Основным недостатком при использовании такого био-сырья в качестве моторного топлива является высокая концентрация кислородсодержащих соединений [1], в то время как гидродеоксигенация (ГДО) таких соединений приводит к получению насыщенных C_{15}-C_{18} углеводородов – высококачественных компонентов дизельного топлива. Одним из возможных решений проблемы является совместная переработка нефтяного и возобновляемого сырья в процессе гидроочистки на сульфидных катализаторах, что позволяет использовать существующую инфраструктуру [2-4]. Нефтяные дистилляты и растительные масла представляют собой сложные для анализа смеси органических соединений, поэтому основой получения фундаментальных знаний в области гидрогенизационных превращений такого сырья служит изучение превращений модельных соединений – типичных представителей данного типа сырья.

Данная работа посвящена исследованию активности и селективности сульфидных $CoMo/\gamma$-Al_2O_3 и $NiMo/Al_2O_3$ катализаторов в реакциях ГДО модельного соединения, метилпальмитата, и реального сырья, рапсового масла.

Экспериментальная часть

Нанесенные $CoMo/\gamma$-Al_2O_3 и $NiMo/Al_2O_3$ катализаторы были получены методом пропитки по влагоемкости γ-Al_2O_3 (Sуд - 250 $м^2/г$, объем пор - 0,6 $см^3/г$, средний диаметр пор - 123 Å) раствором лимонной кислоты, парамолибдата аммония и ацетата кобальта (или никеля). Концентрации активных компонентов в Co-Mo образцах составила, масс.%: Co - 3,32, Mo - 10,5; в Ni-Mo: Ni - 3,49, Mo - 10,5.

Для перевода катализатора в сульфидную форму использовали стандартную методику сульфидирования катализаторов гидроочистки газовой смесью 5 об.% H_2S в H_2 со скоростью нагрева 4°C/мин до 400°C, с последующим сульфидированием при 400°C в течение 2 часов.

Реакцию ГДО метилпальмитата проводили в автоклаве из нержавеющей стали при температуре 300^{o}C и давлении водорода 3,5 МПа на сульфидных $CoMo/\gamma$-Al_2O_3 и $NiMo/\gamma$-Al_2O_3 катализаторах, с использованием различных растворителей: *н*-тетрадекана, *м*-ксилола и гидроочищенного дизельного топлива (ГОДТ), добавляя диметилдисульфид (0,6 масс.% серы) для сохранения сульфидной фазы. Сравнительное исследование каталитических свойств образцов сульфидных $CoMo/\gamma$-Al_2O_3 и $NiMo/\gamma$-Al_2O_3 катализаторов в процессе совместной гидроочистки рапсового масла и дизельных фракций проводили на проточной пилотной установке. Активность катализаторов характеризовали остаточным содержанием кислорода и серы в дизельной фракции после гидроочистки при температуре 340-360°C, давлении водорода 40-70 МПа, соотношении водород/сырье 600-1000 и объемной скорости 1,5 $час^{-1}$.

Для анализа реагентов и продуктов реакции использовали хроматограф Agilent 6890H с атомно-эмиссионным детектором, элементный анализатор Vario EL Cube (кислород), анализаторы Lab-X 3500SCl и ANTEK (сера, азот).

Результаты и их обсуждение

Исследование катализаторов в сульфидном состоянии методами РФЭС и ПЭМВР показало, что поверхность катализаторов преимущественно представлена высокодисперсными CoMoS и NiMoS частицами (3-6 нм), при этом CoMoS фаза присутствует преимущественно в виде монослойных частиц, а NiMoS – в виде 2-3-х слойных ассоциатов.

Концентрационные профили основных продуктов реакции ГДО метилпальмитата на полученных NiMoS/Al_2O_3 и CoMo/Al_2O_3 катализаторах представлены на рис. 1 и 2. Показано, что основными интермедиатами ГДО метилпальмитата являются кислород-и серо-содержащие соединения, такие как пальмитиновая кислота, 1-гексадеканол, *н*-С15 и С16 *н*-алканы и соответствующие алкены, 1-гексадеканаль, а также алкантиолы. Образующиеся в ходе реакции алкантиолы подтверждают литературные данные [5], согласно которым образование алкантиола происходит из первичного спирта по механизу SN2 нуклеофильного замещения.

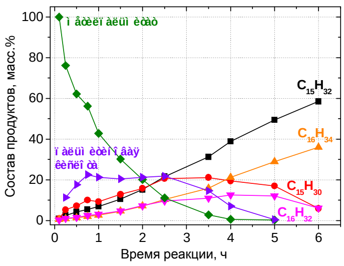


Рис. 1. Динамика изменения распределения основных продуктов реакции ГДО метилпальмитата на NiMo/Al_2O_3 катализаторе в н-тетрадекане.

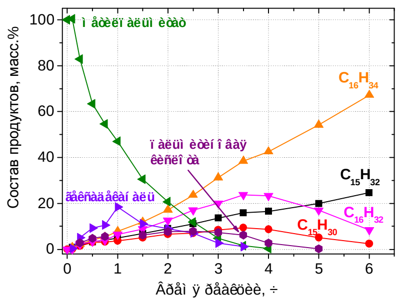


Рис. 2. Динамика изменения распределения основных продуктов реакции ГДО метилпальмитата на CoMo/Al_2O_3 катализаторе в н-тетрадекане.

Обнаруженное распределение продуктов реакции подтверждает наличие двух маршрутов превращения метилпальмитата, приводящих к образованию *н*-С15 и *н*-С16 алканов. В результате протекания реакции по маршруту декарбоксилирования в реакционной смеси образуются алканы и алкены содержащие 15 атомов углерода в углеродной цепи, и отсутствуют кислород-содержащие продукты реакции с 15 атомами углерода в углеродной цепи. При протекании реакции по маршруту гидродеоксигенации происходит образование ряда кислород-содержащих интермедиатов с 16 атомами углерода в углеродной цепи в результате более сложного механизма последовательного гидрирования метилпальмитата приводящего в итоге к образованию алканов и алкенов с 16 атомами углерода в углеродной цепи. Основным продуктом ГДО метилпальмитата на CoMo/γ-Al_2O_3 является гексадекан, тогда как на NiMo/γ-Al_2O_3 катализаторе – пентадекан, указывая на протекание реакции ГДО по различным маршрутам.

Было установлено, что активность CoMo/γ-Al_2O_3 и NiMo/γ-Al_2O_3 катализаторов в ГДО метилпальмитата уменьшается в ряду растворителей: *н*-тетрадекан > ГОДТ ≈ *м*-ксилол. Снижение каталитической активности катализаторов в ГДО метилпальмитата при использовании в качестве растворителей *м*-ксилола или ГОДТ, содержащих заметные количества ароматических соединений, свидетельствуют о торможении некоторых стадий реакции в результате прочной адсорбции на поверхности катализатора ароматических компонентов. Показано, что природа растворителя оказывает существенное влияние на количество и состав углеродных отложений на поверхности активного компонента. При использование *м*-ксилола в качестве растворителя количество углерода в катализаторе возрастает в 5,5 раз по сравнению с *н*-тетрадеканом и в 2 раза по сравнению с ГОДТ.

Установлено, что в процессе совместной гидроочистки рапсового масла на сульфидных CoMo/γ-Al_2O_3 и NiMo/γ-Al_2O_3 основными продуктами реакции ГДО рапсового масла являются C_{17} и C_{18} углеводороды, соотношение которых регулируется скоростями реакции декарбоксилирования и гидродеоксигенации, соответственно. Показано, что добавление кислород-содержащих соединений (10 масс.%) к дизельной фракции приводит к снижению наблюдаемой константы скорости гидрообессеривания в ~2 раза. Однако, использованные условия реакции позволяют проводить совместную гидроочистку рапсового масла и дизельных фракций с высокой эффективностью.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Квон Р.И. и к.х.н. Бухтиярову А.В. за охарактеризование образцов катализаторов методом РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00611-а).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Knothe G., Progress in Energy and Combustion Science, vol. 36, pp. 364-373, **2010**.
[2] Huber G.W., O'Connor P., Corma A., *Applied Catalysis A: General*, vol. 329, pp. 120-129, **2007**.
[3] Melis S., *Catalysts Courier*, no. 73, pp. 6-8, **2008**.
[4] Walendziewski J., Stolarski M., Łuzny R., Klimek B., *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no. 5, pp. 686-691, **2009**.
[5] Ryymin E.-M., Honkela M.L., Viljava T.-R., Krause A.O.I., *Applied Catalysis A: General*, vol. 358, pp. 42-48, **2009**.

Каталитическое превращение карбоновых кислот в кетоны

Зайцева Ю.А., Симонов М.Н., Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Симакова И.Л.

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

simakova@catalysis.ru

Биоэнергетика в последнее десятилетие стала самостоятельной отраслью большой энергетики и занимает все более заметное место в мировом производстве тепла, электричества и моторных топлив. Рост интереса к биомассе связан с прогнозируемым истощением запасов ископаемого топлива, стремлением к энергобезопасности и необходимостью снижения уровня загрязнения окружающей среды. Поэтому использование данного возобновляемого дешевого источника энергии находит все большее распространение как в развивающихся, так и в промышленно развитых странах.

Карбоновые кислоты, которые составляют большую часть перспективных производных лигноцеллюлозы, могут быть использованы в качестве базовых соединений для получения компонентов моторных топлив и ценных химических соединений в промышленном масштабе. Одним из альтернативных способов синтеза компонентов моторных топлив является кетонизация карбоновых кислот с последующим гидрированием образующегося кетона в алкан в присутствии гетерогенных бифункциональных катализаторов, активными компонентами которых являются наночастицы благородных металлов Pt и Pd, нанесенные на оксиды кислотной и основной природы. Такие катализаторы способны обеспечить протекание реакций кетонизации и гидрирования в одном каталитическом слое, что может сделать производство дизельного топлива из возобновляемого сырья более конкурентоспособным по сравнению с традиционным способом получения в нефтехимической промышленности.

Цель данного этапа работы заключается в исследовании активности ряда оксидных катализаторов в реакции кетонизации валериановой кислоты с образованием 5-нонанона, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве носителей в реакции гидрирования образующегося кетона. В ходе проведения исследования был осуществлен выбор оптимальных условий для процесса кетонизации и проведен скрининг катализаторов на основе TiO_2, MnO_2, CeO_2, ZrO_2. Реакцию проводили в парофазном режиме в проточном реакторе в диапазоне температур от 308°C до 405°C при атмосферном давлении водорода. Анализ реакционной смеси проводили методами ГЖХ и ГХ-МС.

В результате исследования активности синтезированных катализаторов было показано, что образование кетона происходит с высоким выходом, причем образцы на основе ZrO_2, в том числе модифицированные CeO, проявляют наиболее высокую каталитическую активность в реакции кетонизации валериановой кислоты по сравнению с другими образцами (Рис.1).

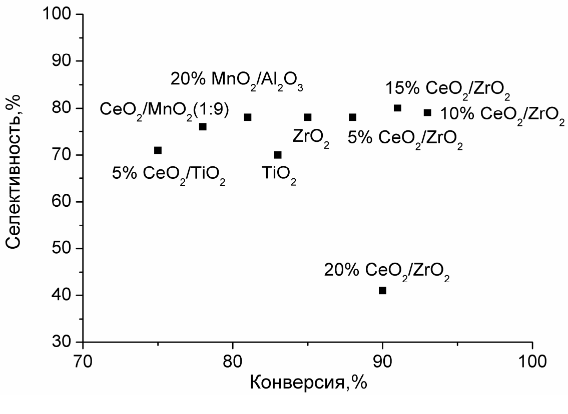


Рис. 1. Каталитическая активность и селективность образования 5-нонанона в присутствии различных оксидов в реакции кетонизации валериановой кислоты. Условия реакции: T =355°C, P_{H2}. = 1 атм, $M_{кат}$ = 0.5 г, $W_{вал.к-ты}$ = 0,5 мл/мин.

Для изучения свойств и установления причин высокой активности были выбраны оксиды ZrO_2 и $10\%CeO_2/ZrO_2$. Данные оксиды были охарактеризованы при помощи физико-химических методов (РФА, РФЭС, ПЭМВР) до и после их обработки в токе водорода, моделирующей состояние оксидов при проведении реакции кетонизации в токе водорода. Найдено, что активность катализатора хорошо коррелирует с количеством льюисовских кислотных центров, а селективность образования 5-нонанона с количеством кислородсодержащих групп в определенном энергетическом состоянии. Показано, что введение оксида церия приводит к изменению фазового состава оксида циркония, что также оказывает влияние на активность катализатора в реакции кетонизации.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Просвирину И.П, Демидову Д.В. за исследование катализаторов методом РФЭС, Герасимову Е.Ю за исследование катализаторов методом ПЭМ, и Булавченко О.А. за исследование катализаторов методом РФА., а также испанским коллегам, участникам совместного проекта РФФИ №11-03-94001, Ph.D. Student B. Oliver-Tomas, Dr. M. Renz, Dr. M. Boronat, Prof. A. Corma (Institute of Chemical Technology (UPV-CSIC), Valencia, Spain) за ценное обсуждение полученных результатов работы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-03-94001.

Каталитическая переработка мазута тяжелой нефти

Козлов В.В., Восмериков А.В.

Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск, пр. Академический,4.

kvv@ipc.tsc.ru

Современные процессы нефтепереработки и нефтехимии требуют постоянного совершенствования и обновления используемых каталитических систем. Традиционными катализаторами переработки углеводородов являются цеолиты различных структурных типов. Актуальным направлением исследований в области нефтепереработки представляется изучение процессов каталитической деструкции тяжелых нефтяных компонентов, основными недостатками которых является недостаточная активность и быстрая потеря активности катализатора вследствие интенсивного зауглероживания поверхности и блокирования его активных центров [1].

В тоже время повышенное внимание исследователей уделяется использованию наноразмерных порошков металлов в качестве активных компонентов катализаторов для процессов нефтепереработки, что обуславливается их высокой активностью в реакциях превращения различных углеводородов. Поэтому, модифицирование цеолитов наноразмерными порошками переходных металлов позволит расширить сферу их применения в процессах нефтепереработки за счет увеличения их активности и продления срока службы.

В работе исследована активность катализаторов на основе цеолита HY и наноразмерных порошков Ni, Cr в процессе каталитического крекинга нефтяного остатка (н.к. 350^{o}С) тяжелой нефти.

Катализаторы готовили методом механического смешения цеолита и электровзрывных порошков металлов. Содержание нанопорошков металлов в катализаторе составляло 2,0 мас.%

В качестве сырья для эксперимента использовалась фракция н.к. 350^{o}С нефти Усинского месторождения.

Процесс крекинга проводили в стальных герметичных реакторах объемом 10 см^3. Реактор нагревался со скоростью 15-20 град/мин до заданной температуры и выдерживался в течение 2 часов, после чего быстро охлаждался до температуры 25^{o}С.

Для оценки выхода продуктов и фракционного состава использовали термогравиметрический метод анализа. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе фирмы МОМ, позволяющем фиксировать изменения массы образца аналитической пробы с повышением температуры в процессе нагрева до 450°С со скоростью 10°С/мин. Анализ полученных данных проводился на соответствующем программном обеспечении.

Анализ газообразных углеводородов и бензиновой фракции (температура выкипания до 200^{o}С), полученной перегонкой продуктов крекинга, проводили на хроматографе Хроматек Кристалл 5000.2.

В процессе крекинга нефти и мазута нефти при указанных условиях образуются газообразные и жидкие продукты (легкий и средний дисциллят), тяжелый остаток (фракция н.к. 350^{o}С) и коксоподобные отложения.

Показано, что цеолиты, содержащие нанопорошки Ni и Cr, проявляют высокую активность в процессе каталитической деструкции высокомолекулярных углеводородов. Установлено, что, несмотря на высокое содержание в исходном сырье смол и асфальтенов, использование таких катализаторов позволяет получить выход легкого и среднего дистиллята до 60,0 мас.% Высокая активность катализаторов обусловлена, прежде всего, сильной кислотностью цеолита и большим диаметром пор, позволяющим проникать крупным молекулам углеводородов к внутренней активной поверхности цеолита, и каталитическими свойствами Ni и Cr в реакциях с участием водорода.

Цитируемая литература

[1]. Мурзагалеев Т.М., Восмериков А.В., Головко А.К., Козлов В.В., Федущак Т.А. *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 4, стр. 11-15, **2011**.

Исследование текстурных характеристик и состава новых модификаций титан-магниевых катализаторов полимеризации этилена

Кошевой Е.И., Микенас Т.Б., Захаров В.А.

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

student-koshevoy@yandex.ru

Полиэтилен (ПЭ) составляет более 30% общего ежегодного мирового производства пластиков (более чем 80 миллионов тонн в 2011 г.) и является наиболее широко используемым синтетическим полимером. Более 50% всего ПЭ высокой плотности получают с использованием нанесенных титан- магниевых катализаторов (ТМК) циглеровского типа ($TiCl_4/MgCl_2+AlR_3$). С целью оптимизации технологии процессов полимеризации этилена, а также расширения марочного ассортимента и улучшения качества полимеров, постоянно ведутся работы по их исследованию и усовершенствованию.

Одними из важнейших характеристик нанесенных катализаторов являются их морфология (пористая структура и форма частиц), размер и распределение частиц по размерам. Эти характеристики катализатора определяют технологию полимеризации и технологические характеристики образующегося в процессе полимеризации порошка полимера. С целью оптимизации морфологии частиц катализаторов и полимеров, важной задачей является выявление закономерностей между текстурными характеристиками нанесенных катализаторов, условиями полимеризации и морфологией получаемых полимеров, и разработка ТМК с регулируемой морфологией.

В настоящей работе были приготовлены титан-магниевые катализаторы различного состава и морфологии, отличающихся условиями синтеза $MgCl_2$-содержащего носителя. Получены данные о составе ТМК (атомно-эмисионная спектрометрия, ^{1}H-ЯМР, хроматография и т.д.). Установлено, что новые модификации катализаторов, для которых используются носители, полученные хлорированием раствора магнийорганического соединения состава $Ph_4Mg_3Cl_2$ кремнийорганическими соединениями (SiRxCly(OEt)z), содержат в своем составе алкокси- группы (7-17% масс.), которые не удаляются после обработки носителя тетрахлоридом титана, а также алюминийорганическими соединениями (АОС). Методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), лазерного светорассеяния (Malvern) изучена поверхность, пористая структура и морфология этих катализаторов, и выявлены особенности пористой структуры стандартных ($TiCl_4/MgCl_2$) и модифицированных катализаторов ($TiCl_4/MgCl_2(OR)$). Установлено, что модифицированные ТМК характеризуются высокой удельной поверхностью (350-500 м^2/г), которая развивается после обработки ТМК АОС, малым диаметром пор (≈3 нм) и узким распределением пор по размерам. Частицы катализаторов однородны по форме и имеют узкое распределение по размерам.

ТМК, отличающиеся составом и текстурными характеристиками, были испытаны в процессах полимеризации этилена. Получены данные о морфологии образующегося полимера, активности катализаторов, регулировании индекса расплава ПЭ (молекулярной массы) водородом. Установлено, что ТМК, модифицированные алкокси-группами, лучше регулируют индекса расплава ПЭ водородом, а образующийся полимер имеет повышенную насыпную плотность и узкое распределение частиц по размерам.

Найдены корреляции между текстурными характеристиками катализаторов, их составом, каталитическими свойствами и морфологией образующегося полимера.

Разработка нанесенных палладиевых катализаторов для гидрирования малеиновой кислоты в янтарную кислоту

Кулагина[1] М.А., Симонов[1,2] П.А., Романенко[2] А.В.

[1]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

kulagina_ma92@mail.ru

В настоящее время актуальным является получение янтарной кислоты (ЯК) каталитическим гидрированием малеиновой кислоты (МК), причем собственное производство ЯК в России практически отсутствует. С этой целью в настоящей работе предпринята попытка создания высокоэффективных нанесенных палладиевых катализаторов с содержанием Pd 0.5 мас.%. Катализаторы готовили адсорбцией на носитель гидроксокомплексов Pd^{2+}, генерируемых *in situ* действием щелочи на H_2PdCl_4. В качестве носителей использовали порошковые оксиды W, Ta, Si, Ti, Zr, Al, Fe, In, Ga и углеродные носители (сажа Т-900, Сибунит), в основном, с низкой величиной удельной поверхности (1.75-10 $м^2/г$). Их каталитические свойства изучали в стеклянном реакторе в статических условиях (30-50°С, P_{H2}=1 атм, $C_{МК}$=0.2 – 0.8 моль/л).

Разработанный способ приготовления катализаторов позволяет достигать дисперсности частиц палладия, определяемой по хемосорбции CO (CO/Pd), от 0.14 до 0.65, причем в случае оксидов Ti^{4+}, Zr^{4+}, Ce^{4+}, Ta^{5+} величина CO/Pd оказывается высокой (0.4-0.65), что указывает на повышенное сродство гидроксокомплексов палладия к поверхности носителей на основе высоковалентных катионов металлов.

Исследование кинетики гидрирования МК показало, что реакция имеет первый порядок по катализатору (при концентрации до 2 г/л) и нулевой – по МК, причём она всегда прекращается при поглощении стехиометрического количества H_2, нужного для насыщения С=С связей МК. Исследование продуктов реакции методом ^{1}Н-ЯМР подтвердило наличие единственного продукта ЯК. Однако при загрузках катализаторов более 2 г/л, независимо от величины наблюдающейся скорости поглощения H_2, порядок по катализатору начинает уменьшаться. Оказалось, что этот эффект обусловлен не ограничением по скорости растворения H_2, когда процесс переходит в диффузионный режим, а концентрацией твердых частиц в суспензии. Этот "суспензионный эффект" проявляется даже при добавлении порошка инертного носителя к навеске катализатора. Причины возникновения суспензионного эффекта исследуются.

Изучение зависимости удельной каталитической активности (УКА) от дисперсности частиц Pd показало, что гидрирование МК является структурно-нечувствительным процессом. Вместе с тем, значения УКА зависят от природы носителя (рис. 1), уменьшаясь с увеличением заряда z катиона подложки: C (z≈0) > Al_2O_3 > SiO_2 ≈ TiO_2 ≈ CeO_2 > Ta_2O_5, при 20-тикратном различии между крайними членами ряда. В случае ZrO_2, Fe_2O_3, In_2O_3, Ga_2O_3, катионы которых по конфигурации не изоэлектронны ближайшему инертному газу, значения УКА оказываются сильно заниженными и выпадают из приведенного выше ряда.

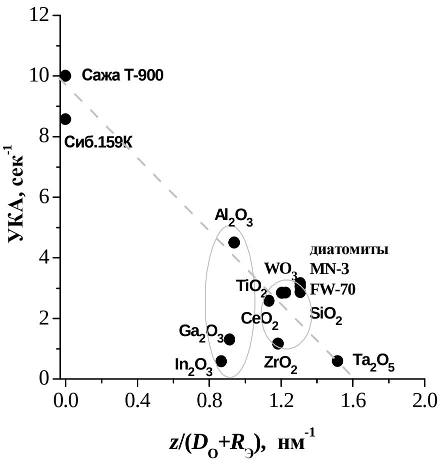


Рис. 1 Зависимость удельной каталитической активности палладия в реакции гидрирования МК при 50°С от параметра $z/(D_o+R_з)$, характеризующего носитель. Z, $R_з$ – соответственно, заряд и радиус катиона подложки; D_o – диаметр кислородного аниона; $D_o+R_з$ – расстояние от центра катиона до поверхности раздела металл-носитель.

Снижение УКА коррелирует с уменьшением энергии активации реакции (от 17 ккал/моль для Pd/Сибунит 159К до 4,5 ккал/моль для Pd/CeO_2), что указывает на значительное влияние взаимодействия металл-носитель на каталитические свойства нанесенного палладия.

Результаты работы показывают, что наибольшей эффективностью обладают палладиевые катализаторы, нанесенные на углеродные носители.

Кобальтсодержащие катализаторы процесса Фишера-Тропша на основе модифицированной гамма окиси алюминия

Кунгурова[1] О.А., Сидорова[1] О.И., Дорофеева[1,2] Н.В., Галанов[1] С.И., Водянкина[1] О.В.

[1]Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36
[2]Томский политехнический университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 30

olya-sky@inbox.ru

В настоящее время весьма актуальна разработка новых катализаторов процесса получения углеводородов из CO и H_2 – синтеза Фишера-Тропша. Катализаторами восстановительной олигомеризации CO чаще всего служат никель, кобальт, железо, нанесенные на неорганические носители (оксиды алюминия и кремния, диатомит, цеолиты). Наиболее перспективными катализаторами синтеза Фишера-Тропша считаются кобальтовые системы, которые позволяют селективно получать линейные алканы. Промотирование кобальтсодержащих катализаторов направлено, в первую очередь, на повышение селективности по узким фракциям углеводородов, например, бензиновой C_5–C_{12}. Кроме того, поиск новых и модификация существующих носителей связаны с проблемами распределения и стабильности частиц активного компонента.

С одной стороны, известно, что промотирование фосфатом кобальт-алюминиевых катализаторов показывает высокую каталитическую активность и стабильность за счет равномерного распределения высокодисперсных кобальтовых частиц с высокой степенью восстановления [1], с другой, введение циркония и фосфата в оксид кремния предотвращает агрегацию частиц кобальта в ходе реакции [2]. В настоящей работе изучено влияние промотирования Co-алюминиевых систем оксидом циркония и фосфатами на каталитические характеристики в реакции синтеза углеводородов из CO и H_2.

В качестве носителей для кобальтовых катализаторов были выбраны оксид алюминия и фосфат циркония $Zr_3(PO_4)_4$ (ZrP). Синтез катализаторов осуществляли в два этапа. Первый этап относится к приготовлению носителей: получение ZrP золь-гель методом и модифицирование носителя γ-Al_2O_3 соединениями циркония и фосфора (содержание фосфора варьировали от 1 до 3 мас.%, содержание циркония оставалось постоянно – 6 мас.%). Второй этап – нанесение активного компонента (кобальта) методом осаждения на модифицированный γ-Al_2O_3 (Co-P_xAl), немодифицированный γ-Al_2O_3 (Co-Al) и матрицу ZrP (Co-ZrP). Содержание активного компонента Co для всех катализаторов составляло 11 мас.%. Готовые образцы прокаливали на воздухе при 400°C и восстанавливали в атмосфере водорода при 450°C.

Полученные образцы модифицированных носителей и катализаторов исследовали комплексом физико-химических методов (БЭТ, РФА, ИК-спектроскопии, ТПВ, АЭС-ИСП). Каталитические испытания проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора.

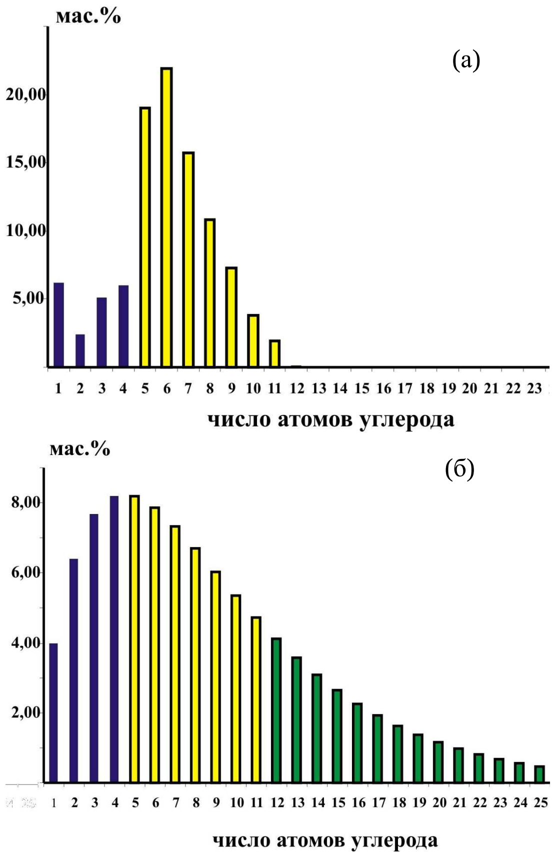


Рис. 1. Зависимость распределения выхода углеводородов от числа атомов углерода для катализатора Co-P_xAl (а) и классического катализатора реакции Фишера-Тропша (б).

По данным метода БЭТ значение удельной поверхности для катализаторов Co-P_xAl (x=1,2 мас.%), Co-Al и Co-ZrP варьируется от 105 до 150 $м^2$/г. Средний размер пор равен 9-13 нм, для Co-ZrP прослеживается бимодальное распределение пор по размерам – 3,7 и 12 нм. При введении 3 мас.% фосфора в носитель γ-Al_2O_3 наблюдается значительное уменьшение диаметра пор по сравнению с образцами с меньшим процентом вводимого фосфора, а при дальнейшем нанесении кобальта значение удельной поверхности резко снижается в 20 раз. При осаждении соли кобальта на поверхность модифицированного γ-Al_2O_3 образуется карбонат кобальта, который при термической обработке разлагается с образованием Co_3O_4 со структурой шпинели. По данным фазового анализа на поверхности катализаторов также возможно образование фазы алюмината кобальта $CoAl_2O_4$. Для катализаторов на основе оксида алюминия Co-P_xAl (x=1,2 мас.%), Co-Al температура восстановления оксида кобальта до кобальта металлического меньше, чем для Co-ZrP, а степень восстановления выше. Возможно, формирование оксида кобальта и частиц металлического кобальта для образца Co-ZrP происходит как из карбоната, так и из фосфата металла.

В зависимости от используемого носителя Co-содержащие катализаторы при одинаковом проценте содержания кобальта проявляют различную активность. Так, Co-ZrP показывает низкую каталитическую активность (конверсия CO – 7%) при 200°C, основной продукт – метан. Вероятно, это вызвано связыванием частиц кобальта в фосфат кобальта, восстановление до металла из которого затрудняется. В аналогичных каталитических условиях для образцов Co-P_xAl (x = 1, 2), Co-Al наблюдается конверсия CO до 50% с аномальным распределением продуктов по числу атомов углерода по сравнению с классическим распределением для катализаторов на диатомитовой основе (Рис. 1). Основными жидкими продуктами являются углеводороды C_5–C_9.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» ГК № 16.513.11.3026 от 12.04.2011 г. и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Jong Wook Bae, Seung-Moon Kim et al., Enhanced Fischer-Tropsch activity on Co/P – Al_2O_3 catalysts: effect of phosphorous content, *Catalysis Communication*, vol. 10, pp. 1358-1362, **2009.**

[2] Jong Wook Bae, Seung-Moon Kim et al., Highly active and stable catalytic performance on phosphorous-promoted Ru/Co/Zr/SiO2 Fischer-Tropsch catalysts, *Catalysis Communication*, vol. 11, pp. 834-838, **2010.**

Кинетика метатезисной полимеризации 2,3-дикарбометокси-5-норборненов на оригинальном катализаторе типа Ховейды-Граббса II

Р.В. Аширов[1], Д.И. Земляков[1], А.А. Ляпков[2], С.А. Киселев[1]

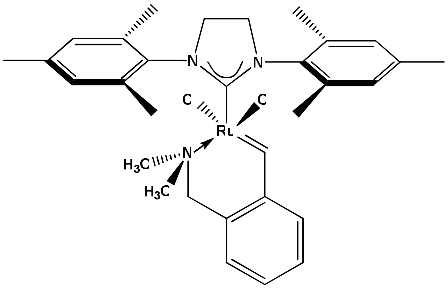
[1]ООО «НИОСТ», г. Томск
[2]ФБГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

alexdes@mail.ru

В настоящее время реакции метатезиса под действием рутениевых катализаторов Граббса получают все более широкое применение в области химии высокомолекулярных соединений [1]. В синтезе полимеров наиболее привлекательным является подход, основанный на реакции метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring Opening Metathesis Polymerization), позволяющий получать высокомолекулярные соединения со специфическими структурой и свойствами. Процессы метатезисной полимеризации циклооктена, норборнена, дициклопентадиена и получение сополимеров на их основе уже реализованы в промышленном масштабе.

Основная часть существующих процессов получения, реализована с использованием относительно простых катализаторов на основе вольфрама и молибдена. Открытие Граббсом рутениевых катализаторов метатезиса, устойчивых ко многим функциональным группам, положило начало большой серии работ в сфере синтеза полимеров с использованием этих катализаторов, и в настоящее время эти исследования являются перспективными и актуальными направлениями современной химии высокомолекулярных соединений [2].

В данной работе методом ЯМР ^{1}H спектроскопии изучена кинетика метатезисной полимеризации трех изомерных 2,3-дикарбометокси-5-норборненов на оригинальном катализаторе типа Ховейды-Граббса II [3]:



Для всех эфиров на основании экспериментальных данных рассчитаны значения энергий активации процесса метатезисной полимеризации, константы скорости гомополимеризации.

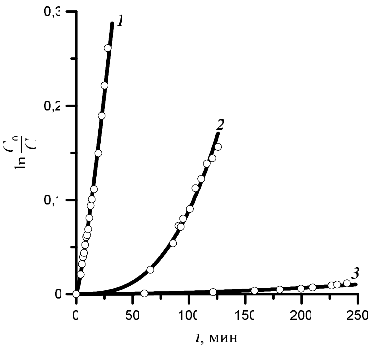


Рис. 1. Полулогарифмические кинетические кривые полимеризации, соотношение мономер: катализатор - 3000:1, температура 30 °C: 1 – экзо,экзо-; 2 – эндо,экзо-; 3 – эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборнен

Наиболее медленной стадией, полимеризации, является стадия первоначальной ориентации и «внедрения» мономера по карбеновой связи катализатора. Наличие в катализаторе хелатирующего лиганда существенно замедляет этот процесс даже в случае полимеризации более активных экзо,экзо- и эндо,экзо-дикарбометокси-5-норборненов. Показано, что константа скорости полимеризации эндо,эндо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена почти на два порядка ниже аналогичного значения для экзо,экзо-2,3-дикарбометокси-5-норборнена, в то время как расчетные значения энергии активации процесса метатезисной полимеризации этих веществ очень близки и составляют соответственно 63,1 и 65,0 кДж/моль, для эндо,экзо-изомера эта величина оказалась выше и составила 88,0 кДж/моль.

Цитируемая литература

[1] Ivin K.J., J.C. Mol. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. – Academic Press: San Diego. CA, 1997. – P. 472

[2] 1. M.B. France, E.S. Uffelman. Ring-Opening Metathesis Polymerization with a Well-Defined Ruthenium Carbene Complex, J. Chem. Educ., vol. 76, no. 5, pp. 661–665, 1999.

[3] Пат. 2409420. РФ. БИ. 2011. № 2.

Низкотемпературное окисление на нанесённом серебре

Мамонтов Г.В.[1], Соболев В.И.[2], Зайковский В.И.[2], Водянкина О.В.[1]

[1]Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина 36
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

GrigoriyMamontov@mail.com

Среди большого количества разрабатываемых катализаторов многие, к сожалению, не находят практического внедрения, поскольку, помимо высокой каталитической активности, катализатор должен соответствовать большому количеству требований: технологических, таких как определённый размер и форма гранул, их прочность, пористость, так и требований, связанных со стабильностью катализатора, т.е. срок службы, устойчивость к кратковременным перегревам, присутствию паров воды. Анализ научной литературы показывает, что в реакциях низкотемпературного окисления наибольшей активностью обладают катализаторы на основе благородных металлов, таких как Au, Pt, Pd и др. Однако многие из этих катализаторов, помимо высокой стоимости, оказываются нестабильными в присутствии воды.

В последние годы резко возрос интерес к феномену высокой активности катализаторов на основе серебра, нанесённого на силикагель (Ag/SiO_2), в реакциях низкотемпературного окисления CO. Природа активных центров в этой системе выясняется, ведутся дискуссии в литературе. В настоящей работе, мы предлагаем расширить круг реакций, катализируемых Ag/SiO_2, включив полное окисление формальдегида и метанола, а также селективное окисление этанола в ацетальдегид.

Показано, что высокая дисперсность и дефектность поверхности частиц Ag определяют высокую реакционную способность поверхности катализатора. Важно отметить, что введение на поверхность Ag/SiO_2 модифицирующих добавок диоксида церия и оксидов марганца приводит к увеличению активности в реакциях глубокого окисления, при этом практически не влияет на активность в реакциях селективного окисления. На рисунке 1 представлена конверсия CO на серебросодержащих катализаторах. Введение на поверхность Ag/SiO_2 оксидов церия или марганца приводит к увеличению активности, при этом введение диоксида церия оказывает большее влияние. При селективном окислении этанола в ацетальдегид (рис. 2) введение CeO_2 на поверхность Ag/SiO_2 приводит к смещению начала реакции в область более низких температур, при этом сохраняется селективность по ацетальдегиду (около 100 %). Глубокое окисление этанола наблюдается при ~215 ^oC.

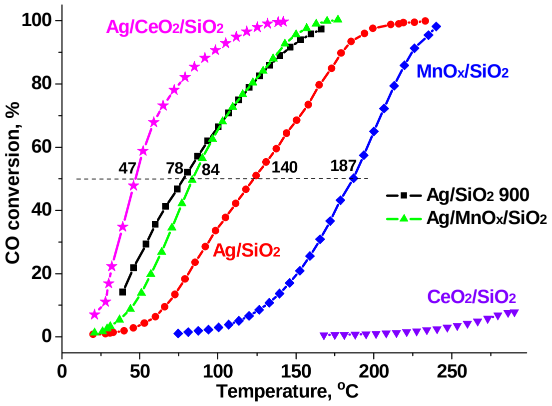


Рис. 1. Каталитические свойства систем в окислении CO.

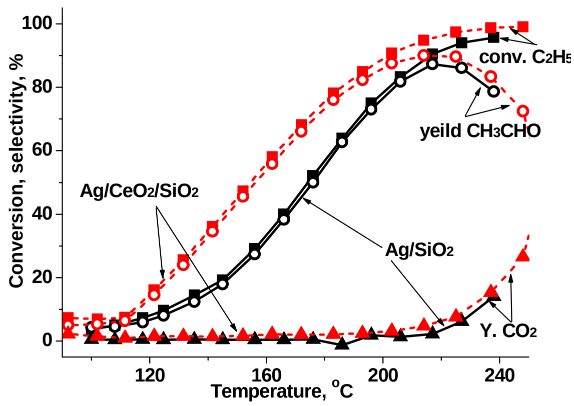


Рис. 2. Каталитические свойства систем в окислении этанола.

Таким образом, каталитические системы на основе Ag/SiO_2 могут найти широкое практическое применение для низкотемпературного глубокого и селективного окисления органических веществ. Исследования в этой области оказываются интересными, как с точки зрения фундаментальной науки, так и прикладной.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-90805-мол_рф_нр.

Использование цеолитов для получения диметилового эфира из синтез-газа

Мусич[1] П.Г., Восмериков[2] А.В., Курина[1] Л.Н.

[1]Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
[2]Институт химии нефти, Сибирское отделение РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4

mr.mpg@mail.ru

Одной из важнейших экологических проблем является поиск альтернативных энергоносителей. По данным агентства «Автостат» на 1 января 2012 года парк легковых автомобилей России насчитывает 35,057,514 единиц, большая часть которых не соответствует экологическим требованиям EURO-3 и EURO-4. В приведенных цифрах не учитывается парк грузовых автомобилей и спецтехники. Актуальным является получение и использование диметилового эфира (ДМЭ), который в качестве топлива или добавки к топливу уменьшает количество вредных выбросов дизельных двигателей, вследствие высокого содержания кислорода и отсутствия C-C связей в молекулярной структуре. Содержание токсичных компонентов в отработанных продуктах ДМЭ (отсутствие сажи, уменьшенное содержание оксидов азота) удовлетворяет экологическим требованиям по европейским нормам.

Диметиловый эфир стал восприниматься как энергоноситель сравнительно недавно, после того как в 1995 г. группа известных фирм («Amoko Corp.», «Haldor Topsoe A/S» и др.) на Всемирном конгрессе-выставке в Детройте представила серию докладов [1-4], показавших, что диметиловый эфир является экологически чистым дизельным топливом. В ряде последующих публикаций

ДМЭ уже фигурирует под названием «дизельное топливо XXI века». Производителями ДМЭ в мире являются Дания, Япония, Великобритания, Китай, Иран, Монголия. В России ДМЭ промышленно производится дегидратацией метанола (по схеме: природный газ → синтез-газ → метанол → ДМЭ).

Прямой метод получения ДМЭ из синтез-газа на смешанных катализаторах привлекает внимание многих ученых, промышленников и экономистов и изучается со всех сторон. Разработка технологических и фундаментальных основ прямого метода получения ДМЭ является актуальной задачей современного гетерогенного катализа. Для конверсии синтез-газа в ДМЭ необходимы смешанные катализаторы с двумя видами активных центров, одни из которых - для образования метанола и другие - для дегидратации метанола. В частности, активными катализаторами могут являться системы, приготовленные механическим смешиванием катализатора синтеза метанола (Cu/Zn, Cu/Zn/Al, Cu/Cr/Fe, Cu/Cr/Ga, Cu/Cr/Cr, Cu/Cr/Co) и катализатора дегидратации (γ-Al_2O_3, цеолиты и др.).

Синтетические цеолиты находят широкое применение в качестве катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии (изомеризация, диспропорционирование и алкилирование ароматических углеводородов, крекинг газойлевых фракций, депарафинизация нефтяных фракций, конверсия метанола в углеводороды и др) [5]. На сегодня особое место среди синтетических цеолитов занимают высококремнеземные цеолиты типа ZSM, которые вследствие своих структурных, адсорбционных и кислотно-основных свойств существенно активнее и селективное цеолитов первого поколения. Каталитические свойства ВКЦ связывают с наличием кислотных центров различной природы. Можно предположить, что использование цеолитных катализаторов типа HZSM в реакции получения ДМЭ позволит получить целевой продукт с высоким выходом. Целью данной работы было сравнительное изучение каталитической активности смешанных катализаторов с использованием метанольного катализатора и цеолитов с различным модулем поверхности.

Процесс получения ДМЭ изучали на каталитической установке высокого давления при следующих параметрах: насыпной объем катализатора 5 см^3, диапазон температур от 200 до 260 ^{0}C, рабочее давление 3 МПа, скорость сырьевого потока $CO+H_2$ = 48 мл/мин, молярное отношение исходных газов $CO:H_2$ = 1:2. В качестве катализатора синтеза метанола использовали катализатор состава 13 мас.% CuO/27 мас.% ZnO/60 мас.% Al_2O_3 (далее обозначен R-1). В качестве катализатора дегидратации метанола до ДМЭ были использованы высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) типа ZSM-5 с силикатным модулем (М) 20, 30, 60, 80, 100 и 200. Цеолиты синтезировали в гидротермальных условиях из щелочных алюмокремнегелей с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина.

ИК-спектры исследуемых образцов снимали на ИК-Фурье спектрометре «Nexus Nikolet 5700» в области 2000-400 см$^{-1}$, образцы готовили прессованием в виде таблеток с KBr (1,2 мг цеолита на 300 мг KBr) на воздухе. Типичные ИК-спектры синтезированных цеолитов представлены на рисунке 1.

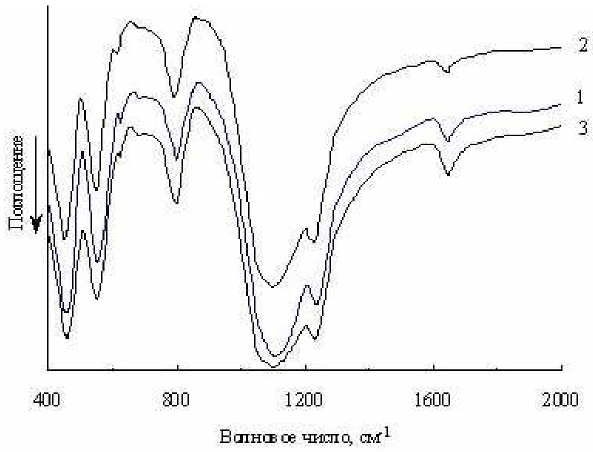


Рис. 1. ИК-спектры высококремнеземных цеолитов с силикатным модулем: 80 (1), 60 (2), 30 (3).

Тестирование кислотных свойств цеолитов проводили методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Методика проведения ТПД экспериментов подробно описана в работе [6]. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

В реактор катализаторы загружали послойно с заданным объемным соотношением: первый слой катализатор синтеза метанола R–1 (2 см^3), второй слой – 1 см^3 физической смеси двух катализаторов: R–1 и катализатор дегидратации (цеолит), третий слой – 2 см^3 цеолита. Перед началом работы проводили восстановление катализатора при давлении 3 МПа в потоке водорода и температуре 300ºC в течение 3-5 часов. Хроматографический анализ продуктов проводили на газовом хроматографе «Кристалл 5000.2».

Каталитические характеристики изучаемых высококремнеземных цеолитов приведены на рисунке 2. Можно отметить различие каталитических показателей с изменением силикатного модуля цеолита. При использовании в качестве катализатора дегидратации НВКЦ с М = 30 наблюдается максимальный выход ДМЭ (~35 % об.) при Т = 220ºC, Р = 3 МПа, H_2/CO = 2. На этом же образце после его предварительной термообработки образуется еще более высокое количество ДМЭ – 39 % об. Это объясняется присутствием молекул воды в исходном образце (до прокалки), которые блокируют его активные центры. Выше 220ºC при тех же условиях реакции наблюдается снижение выхода ДМЭ практически до нуля, при этом конверсия CO не падает и составляет 83 %, что вероятно связано с протеканием процесса Фишера – Тропша, который достаточно широко описан в литературе.

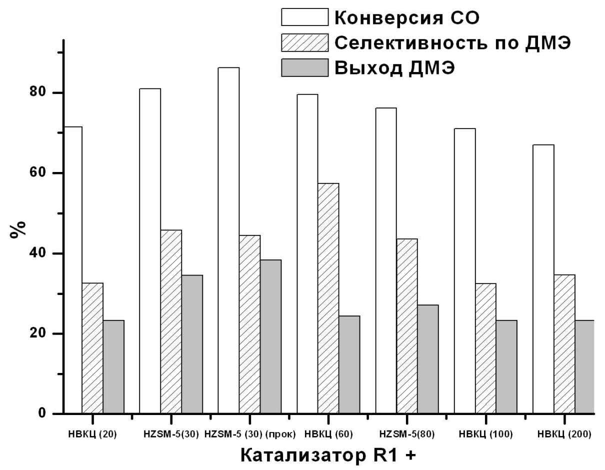


Рис. 2. Каталитические характеристики цеолитов с различным силикатным модулем в смеси с катализатором R-1.

Полученные результаты каталитических испытаний в процессе синтеза ДМЭ согласуются с данными по кислотности цеолитов. На цеолитах, характеризующихся наибольшей кислотностью, наблюдается максимальная конверсия СО и наибольший выход целевого продукта. Большая активность цеолита с М = 30 по сравнению с образцом с М = 20 обусловлена, по-видимому, более низкой степенью кристалличности последнего, которая составляет 85% в отличие от 100% для первого образца.

Благодарности

Работа выполнена на оборудовании ЦКП ТГУ при финансовой поддержке ФЦП «Кадры» ГК № 16.740.11.0604 от 31.05.2011.

Цитируемая литература

[1] Fleisch T., McCarthy C., Basu A., Udovich C. e.a. SAE Technical Papers, № 950061, **1995**.
[2] Kapus P., Ofner H. Ibid., № 950062, **1995**.
[3] Hansen J.B., Voss B., Joensen F., Sigurdardottir I.D. Ibid., 1995, № 950063
[4] Sorenson S.C., Mikkelsen S.-E. Ibid., № 950064, **1995**.
[5] Миначев Х.М., Кондратьев Д.А., Свойства и применение в катализе цеолитов типа пентасила, *Успехи химии*, т. 52, № 12, стр. 1921-1973, **1983**.
[6] Восмериков А.В., Ерофеев В.И. Влияние механической обработки на каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов ароматизации низших алканов, *Журнал физической химии*, т. 69, № 5, стр. 787-790, **1995**.

Влияние носителя на свойства поверхности и фотокаталитическую активность нанесенных катализаторов на основе TiO_2

Никитич М.П., Самойлов А.В., Водянкин А.А., Емельянова Е.В., Водянкина О.В.

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

mapf@yandex.ru

В настоящее время большое число исследований направлено на разработку титансодержащих материалов с улучшенными фотокаталитическими свойствами, высокой удельной поверхностью и сорбционной способностью. Реакции фоторазложения на полупроводниковых материалах, в том числе, диоксиде титана и титансодержащих соединениях, связаны с генерацией электронов и электронных вакансий (дырок) под действием света в частицах катализатора:

$$>Ti{=}O + h\nu \rightarrow h^+ + e^- \quad (1),$$

зарождающих цепь последующих процессов разложения субстрата [1]. Таким образом, пара свободных носителей заряда (СНЗ) генерируется в строгом соотношении «1 e^-_{CB} – 1 h^+_{VB}» и существует до момента рекомбинации или вступления одного или обоих ее участников во взаимодействие с посторонними агентами – например, с адсорбированными на поверхности твердого тела молекулами кислорода, воды и других соединений, находящихся в состоянии переходных комплексов [2]. Однако если на фоточувствительный материал воздействовать постоянным электрическим полем, то это соотношение может быть смещено в желаемую сторону. Роль электрического поля 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 СНЗ [2]. Наиболее перспективными источниками внешнего электрического поля выступают активные подложки с выраженными электронно-донорными (основания Льюиса) или электронно-акцепторными (кислоты Льюиса) свойствами.

Целью настоящей работы было получение TiO_2/SiO_2 и TiO_2/Al_2O_3 фотокатализаторов методом гетерогенного нанесения и определение их способности к селективной генерации электронных вакансий.

Экспериментальная часть

Были получены 2 серии образцов TiO_2/SiO_2 и TiO_2/Al_2O_3 с использованием метода гетерогенного нанесения, согласно [3]. Содержание активного компонента TiO_2 составило от 3 до 15 мас.% Синтезированные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Состав и удельная поверхность фотокатализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и удельная поверхность фотокатализаторов.

Образец	$S_{уд}$, м²/г	Обнаруженные фазы, % об.	Размеры ОКР, нм
3% TiO_2/SiO_2	106	Анатаз – 5,0	8,4
		А.ф. – 95,0	-
6% TiO_2/SiO_2	110	А.ф. – 100,0	-
8% TiO_2/SiO_2	111	А.ф. – 100,0	-
15% TiO_2/SiO_2	115	Анатаз – 10,0	8,7
		А.ф. – 90,0	-
3% TiO_2/Al_2O_3	153	А.ф. – 62,1	-
		γ-Al_2O_3 – 37,9	8,5
6% TiO_2/Al_2O_3	175	А.ф. – 65,2	
		γ-Al_2O_3 – 34,8	8,0
8% TiO_2/Al_2O_3	165	А.ф. – 67,0	-
		Анатаз – 1,0	9,0
		γ-Al_2O_3 – 32,0	8,0
10% TiO_2/Al_2O_3	160	А.ф. – 65,0	-
		Анатаз – 2,0	9,0
		γ-Al_2O_3 -33,0	8,0
15% TiO_2/Al_2O_3	162	А.ф. – 67,5	-
		Анатаз – 1,0	9,0
		γ-Al_2O_3 -31,5	8,0
Аэрогель SiO_2		А.ф. – 100	-
γ-Al_2O_3		А.ф. – 35,0	-
		γ-Al_2O_3 – 65,0	8,0
TiO_2 Degussa P25*	55	Анатаз – 80,0	27,0
		Рутил – 20,0	41,0

Примечания. А.ф. – рентгено-аморфная фаза. *-промышленный катализатор, образец сравнения

Результаты и обсуждение

Кристаллическая структура образцов была исследована методом рентгенофазового анализа. Данные приведены в таблице 1.

Для определения характера распределения СНЗ на поверхности фоточувствительных материалов использовались модельные реакции фотохимического осаждения серебра и свинца [2]:

$Ag^+ + e^-_{CB} \rightarrow Ag^0$ (2),

$Pb^{2+} + 2H_2O + 2h^+_{VB} \rightarrow PbO_2 + 4H^+$ (3).

Эти реакции были выбраны в качестве тестовых для определения наличия и концентрации на поверхности ФСНЗ свободных электронов (2) и для определения электронных вакансий (3). Степень фотоэлектрохимического осаждения металлов на поверхности фотоматериалов определяли по результатам атомно-эмиссионного анализа жидкой фазы (маточных растворов) и твердой фазы (образцов). При определении селективности образцов в отношении способности к генерации электронных вакансий использовано следующее выражение:

$Sh^+_{VB} = [qPb^{4+}/(qPb^{4+} + qAg^0)]\times 100\%$ (4),

где qPb^{4+} и qAg^0 — количества мг-экв осажденных на поверхности образцов диоксида свинца и серебра. На основании проведенных расчетов получены зависимости способности к генерации электронных вакансий для двух серий образцов.

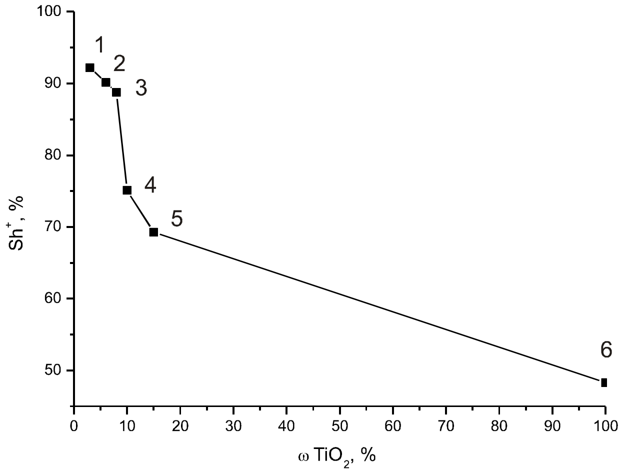


Рис. 1. Зависимость селективности по отношению к электронным вакансиям от содержания диоксида титана в образце: 1 - 3%TiO_2/SiO_2; 2 - 6%TiO_2/SiO_2; 3 - 8%TiO_2/SiO_2; 4 - 10%TiO_2/SiO_2; 5 - 15%TiO_2/SiO_2; 6 - Degussa P25.

Из данных, представленных на рисунке 1, видно, что индивидуальный фоточувствительный материал, не подверженный воздействию внешнего электрического поля, генерирует свободные носители заряда в соотношении один к одному (образец 6). Композитные фотокатализаторы, активный компонент которых находится под влиянием электронно-акцепторного носителя, демонстрируют повышенную селективность поверхности в способности к генерации электронных вакансий. В случае образцов, нанесенных на аэрогель SiO_2, селективность частично окристаллизованных образцов (образцы 4 и 5) находится в пределах 70-75%. Тогда как для аморфных образцов (1-3) селективность поверхности по электронным вакансиям достигает 92%.

Вероятно, активная поверхность полученных катализаторов морфологически однородна и представляет собой аморфный слой фоточувствительного компонента, химически связанного с электронно-акцепторной подложкой. В условиях практического отсутствия внутренних энергетических барьеров свободные электроны, возникающие в процессе электромагнитного возбуждения активной фазы, количественно иммобилизуются льюисовскими кислотными центрами носителя, которые контролируют слоевую некристаллическую структуру 2D типа, но уже не способны в полной мере селективно удалять электроны из крупных поверхностных агрегатов, даже если последние также представляют собой аморфные образования.

Фотокаталитическая активность синтезирванных материалов оценена в модельной реакции фоторазложения метиленового синего (МС) без детального рассмотрения продуктов деградации. Результаты приведены в таблице 2. Индивидуальные носители активности в реакции фоторазложения не проявляют.

Таблица 2. Константы скорости фоторазложения МС и величина сорбции красителя.

Состав образца (% мас.)	Адсорбция, $a \times 10^4$, моль/г	Константа скорости фотокаталитической реакции $k_{фк} \times 10^4, c^{-1}$
$3\% TiO_2/SiO_2$	5,3	11,9
$6\% TiO_2/SiO_2$	7,1	31
$8\% TiO_2/SiO_2$	10,1	34,9
$10\% TiO_2/SiO_2$	7,7	32
$3\% TiO_2/Al_2O_3$	6,2	12,9
$6\% TiO_2/Al_2O_3$	7,1	15,6
$8\% TiO_2/Al_2O_3$	7,6	17,0
$10\% TiO_2/Al_2O_3$	9,1	22,2
$15\% TiO_2/Al_2O_3$	7,4	18,4
TiO_2 Degussa P25	0,14	0,2

Таким образом, установлено, что синтезированные материалы проявляют повышенную селективность в способности к генерации электронных вакансий и как следствие высокую активность в реакции фоторазложения красителя.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» (ГК № 16.740.11.0604).

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Капинус Е.И., Викторова Т.И., Кинетика фотокаталитической деструкции метиленового синего на диоксиде титана, *Теоретическая и экспериментальная химия*, т. 45, стр. 159-163, **2010.**

[2] 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 (журнал российского химического общества им. Д.И. Менделеева)*, т. LI, № 6, стр. 52-60, **2007.**

[3] Федотова М.П., Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю., Радишевская Н.И., Водянкина О.В. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана *Журнал физической химии*, т. 83, № 8, стр. 1539–1543, **2009.**

Окисление спиртов на Pt/C катализаторах. Подходы к повышению эффективности

Овчинников И.И.[1], Каприелова К.М.[1,2], Лисицын А.С.[1]

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

oii@catalysis.ru

Процессы парциального окисления спиртов до соответствующих альдегидов и кислот являются важными процессами в химической промышленности. Традиционное использование стехиометрического количества неорганических или органических окислителей приводит к ряду экономических и экологических проблем, связанных с высокой стоимостью окислителя и большим объемом токсичных отходов. В связи с этим большой интерес вызывает окисление спиртов на металлических катализаторах, позволяющих проводить реакции в водных растворах и использовать в качестве окислителя кислород.

Наиболее перспективными для промышленного использования остаются Pt/C системы. Однако, несмотря долгий период изучения и большое количество проведенных исследований, до сих пор остаются не решенными проблемы, связанные с низкой активностью и быстрой дезактивацией катализатора в реакциях окисления спиртов. Основной причиной низкой активности и дезактивации катализатора является «переокисление» активного компонента в ходе реакции. Под термином «переокисление», как правило, понимают образование прочно адсорбированных форм кислорода на поверхности нанесенной платины.

В результате проведенных исследований нами было обнаружено сильное влияние состояния активного компонента на свойства катализаторов в окислении спиртов. В частности, были найдено влияние размера частиц активного компонента и его распределения по зерну углеродного носителя на активность и стабильность Pt/C катализаторов в условиях реакционной среды. Наибольшая активность была получена на платиновых катализаторах с корочным распределением активного компонента и со средним размером частиц металла (3-4 нм).

Кроме того, нами было изучено влияние предварительных обработок на активность и стабильность катализаторов. Было обнаружено, что восстановление Pt/C катализаторов *in-situ*, перед проведением реакции, позволяет значительно увеличить активность и устойчивость каталитических систем в условиях реакции окисления спиртов. Такой подход позволяет проводить несколько последовательных циклов реакции с сохранением начальной активности Pt/C катализаторов и достижением высокой конверсии субстрата (на рис. 1 представлен пример кривых поглощения кислорода в окислении 2-пропанола на катализаторе 5 масс. % Pt/Norit SX-Ultra в пяти последовательных циклах).

Синтезированные нами Pt/C катализаторы были испытаны в окислении спиртов различной природы, в том числе практически важных. Во всех случаях нами были достигнуты высокие значения активности и конверсии субстрата (таблица 1), даже при проведении реакции в мягких условиях и водной среде (субстрат/Pt = 1000-2000, моль/моль, T = 30^{o}C, 1 атм O_2).

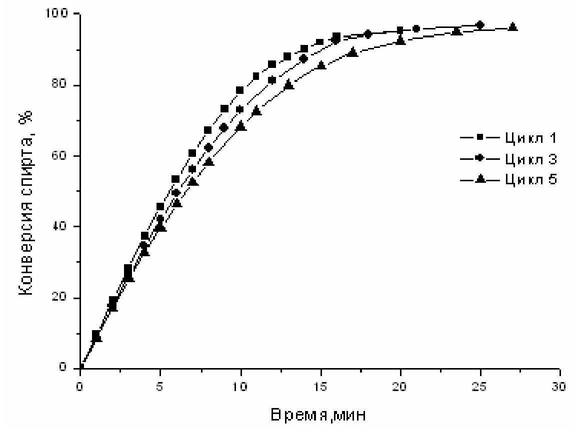


Рис. 1. Зависимость конверсии 2-пропанола от времени протекания реакции.

Таблица 1. Результаты испытаний катализаторов 5% Pt/C в реакции окисления спиртов различной природы.

Катализатор	Субстрат	Конверсия, %	TOF, ч$^{-1}$
5% Pt/C	2-пропанол	>99	6000
5% Pt/C	2-бутанол	95	2500
5% Pt/C	этанол	85	2100
5% Pt/C	1,2-этандиол	85	2000
5% Pt/C	пропанол	80	1700
5% Pt,Bi/C	1,1-диметиламиноэтанол	75	1500

Наноструктурированные платиновые катализаторы реакции восстановления кислорода

Ощепков А.Г.[1,2], Симонов А.Н.[1], Пармон В.Н.[1,2]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: alexandr.oschepkov@gmail.com

Наноструктурированные материалы, состоящие из наноразмерных кристаллитов, соединённых межкристаллитными границами (МКГ), представляют значительный интерес в качестве перспективных каталитических материалов. Высокая концентрация МКГ в составе таких материалов приводит к тому, что их каталитические свойства могут значительно отличаться от свойств изолированных наночастиц или массивных образцов аналогичного металла. Одним из наиболее эффективных и простых способов к созданию наноструктурированных металлических катализаторов с высокой концентрацией МКГ является метод электроосаждения [1]. В настоящей работе мы использовали данный метод для синтеза серии модельных Pt катализаторов с различной микроструктурой и исследовали их каталитические свойства в реакции восстановления кислорода (РВК). Данный процесс представляет несомненный интерес как для фундаментальной науки об электрокатализе, так и для практической задачи усовершенствования технологии низкотемпературных топливных элементов (ТЭ).

Электроосаждение Pt на стеклоуглеродные (СУ) стержни проводилось в потенциостатическом режиме при 25˚C в растворе 0.01 M H_2PtCl_6 + 0.01 M HCl в интервале потенциалов осаждения (E_D) от 0.05 до 0.40 В относительно обратимого водородного электрода (ОВЭ). Кинетику РВК исследовали методом вращающегося дискового электрода. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что осадки Pt/СУ представляют крупные (40-300 нм) глобулы состоящие из мелких (<20 нм) кристаллитов. Потенциал осаждения напрямую определяет структуру таких осадков, которая трансформируется из дендритов (E_D = 0.05-0.10 В) в компактные (полу)сферы (E_D >0.20 В) при уменьшении перенапряжения процесса осаждения. Удельная площадь поверхности платины (S_{Pt}) изменяется в диапазоне 4-12 $м^2\ г^{-1}$ (Pt), а наибольшее значение достигается при E_D = 0.10 В.

Для осадков Pt/СУ, полученных при $E_D \geq 0.20$ В удельная активность в РВК, отнесенная к единице массы металла, убывает с увеличением S_{Pt} в соответствии с размерным эффектом для платиновых катализаторов РВК. Напротив, активность «дендритных» осадков (E_D = 0.10 В) превосходит активность всех катализаторов, исследованных в данной работе, и Pt катализаторов с близким значением S_{Pt}, описанных в литературе. Ранее было найдено, что в условиях осаждения, используемых в данной работе, наибольшая концентрация МКГ достигается при E_D ~ 0.10 В [1]. Наблюдаемая тенденция позволяет предположить, что МКГ оказывают значительное промотирующее действие на каталитическую активность Pt в РВК.

Для оценки перспективности использованного метода одноимпульсного электроосаждения Pt для получения катодных катализаторов для ТЭ нами был приготовлен нанесённый катализатор Pt/Vulcan. Осаждение металла проводили при E_D = 0.10 В на СУ стержень, модифицированный высокоповерхностным углеродным носителем Vulcan. Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показано, что в выбранных условиях осаждения глобулы Pt, состоящие из мелких кристаллитов с размером 5-10 нм, равномерно распределены по поверхности носителя. Методом ПЭМ высокого разрешения визуализированы МКГ. Испытания катализатора Pt/Vulcan показали, что его удельная активность превосходит активность традиционных катализаторов для катодов ТЭ.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Симонову П.А. и к.х.н. Шерстюк О. В. за ценные обсуждения и помощь в проведении работы, а также А.И. Ищенко и Н.А. Рудиной за помощь в проведении ПЭМ и СЭМ анализа.

Работа выполнена при поддержке гранда президента Российской Федерации для ведущих научных школ (НШ-524.2012.3) и для молодых кандидатов наук (МК-380.2011.3)

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Cherstiouk O.V., Gavrilov A.N., Plyasova L.M., et al., *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, pp. 497-509, **2008.**

Влияние концентрации и дисперсности металла на свойства катализатора Pt/SAPO-31 в реакции одностадийного гидропревращения подсолнечного масла

Рубанов А.Е., Смирнова М.Ю., Кихтянин О.В.

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

rubanov@catalysis.ru

В последние десятилетия наблюдается интенсивный рост работ по синтезу и исследованию катлизатров для производства биотоплива, интерес к биотопливам в мире только растет. Однако моторные биотоплива на основе сложных эфиров обладают рядом недостатков. На смену им пришли топлива, состоящие из углеводородов дизельной фракции, так называемый «грин-дизель», обычно получаемые в две стадии. Продуктом первой стадии является смесь нормальных УВ, которые затем изомеризуются [1].

Бифункциональные катализаторы на основе силикоалюмофосфатов, в частности Pt/SAPO-31, известны как селективные катализаторы гидропревращения нормальных углеводородов дизельной фракции с получением моно-разветвленных парафинов, которые обладают низкой температурой помутнения и замерзания, сохраняя при этом высокое цетановое число. В нашей предыдущей работе [2] мы впервые показали, что катализатор Pt/SAPO-31 может использоваться в одностадийном гидропревращении растительного сырья (подсолнечного масла) с получением углеводородов дизельной фракции. Однако мы наблюдали уменьшение активности катализатора спустя 15-20 часов. Одним из предположений, почему это происходит, было изменение дисперсности металла в ходе реакции или блокировка металлических центров катализатора.

Данная работа направлена на изучение влияния окислительной обработки катализатора на дисперсность металла, нанесенного на силикоалюмофосфат SAPO-31 и определение зависимости каталитической активности и стабильности работы Pt/SAPO-31 от дисперсности и концентрации платины.

Синтез материала SAPO-31 проводился по разработанной нами методике [3]. Металлический компонент наносился методом пропитки по влагоемкости из раствора H_2PtCl_6. Температура окислительной обработки варьировалась от 250 до 650°С, восстановление катализатора проводилось в проточном реакторе при 400°С в токе водорода. Гидропревращение растительного сырья – подсолнечного масла проводилось в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора в потоке водорода при давлении 2.0 МПа. Продукты реакции исследованы методами хроматографии, хромато-массспектрометрии, ИК спектроскопии, физадсорбции азота и хемосорбции водорода, элементного анализаторе.

Получаемые на катализаторе продукты представляют собой смесь парафинов нормального строения (С15-С18, в соответствии с составом исходного масла) и их изомеров. Основным показателем активности катализатора является соотношение изомерных УВ к нормальным УВ в продукте реакции.

Исследование влияния окислительной обработки на дисперсность металла по данным ПЭМВР и хемосорбции водорода показало, что в диапазоне температур 350-450°С дисперсность металла сохраняется одна и та же. При увеличении температуры дисперсность снижается, как и активность и стабильность катализатора в гидропревращении масла. Уменьшение температуры до 250°С также приводит к снижению активности и стабильности.

При исследовании влияния количества нанесенного металла на активность катализатора нами было установлено, что увеличение концентрации Pt приводит к значительному увеличению активности катализатора и увеличению длительности его работы (Рис. 1), также наблюдается повышение крекирующей активности.

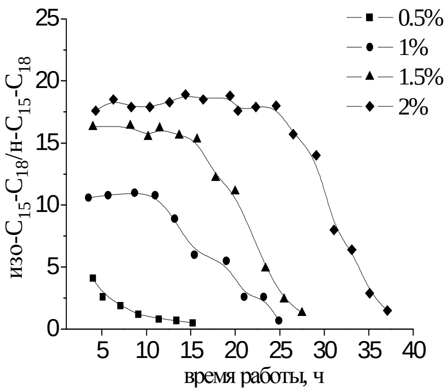


Рис.1. Влияние концентрации платины на активность катализатора Pt/SAPO-31.

Таблица 1. Поверхность катализатора и дисперсность металла в образцах до и после реакции

Образец	S_{BET}, м^2/г	Размер частиц*, нм	Поверхность металла, м^2/г
SAPO-31	185	-	-
0.5%Pt/S-31	183	2.8	0.51
1%Pt/S-31	180	3.3	0.85
1.5%Pt/S-31	175	2.9	1.46
2%Pt/S-31	181	3.2	1.65
0.5%Pt/S-31 AR	183	4.3	0.32
1%Pt/S-31AR	129	4.3	0.65
1.5%Pt/S-31 AR	120	5.9	0.72
2%Pt/S-31AR	132	6.4	0.88

Примечание: *Pt по данным хемосорбции H_2

Для исследования причин дезактивации были проведены исследования катализаторов до и после реакции (Табл.1). Наблюдается снижение дисперсности в образцах после реакции, однако по данным ПЭМВР это снижение не так значительно, возможно происходит блокировка металлических центров. Также обнаружено, что при выдержке в токе водорода образец после реакции практически полностью восстанавливает свою активность.

Полученные нами результаты показывают, что оптимальной температурой окислительной обработки является температура 300-450°С. Увеличение содержания платины позволяет замедлить дезактивацию катализатора. В образцах после реакции наблюдается снижение металлической функций катализатора, которое связано с укрупнением частиц и их частичной блокировкой труднодесорбируемыми соединениями.

Цитируемая литература

[1] Šimáček P, Kubička D, Šebor G, Milan Pospíšil M. Hydroprocessed rapeseed oil as a source of hydrocarbon-based biodiesel. *Fuel.*;88:456-460, **2009**.

[2] Kikhtyanin O.V, Rubanov A.E, Ayupov A.B, Echevsky G.V. Hydroconversion of sunflower oil on Pd/SAPO-31 catalyst. *Fuel*. 89:3085-3092, **2010**.

[3] Yang J, Kikhtyanin O.V, Wu W, Zhou Y, Toktarev A.V, Echevsky G.V, Zhang R. Influence of the template on the properties of SAPO-31 and performance of Pd-loaded catalysts for n-paraffin isomerization. *Microporous and Mesoporous Materials.*;150:14–24, **2012**.

Разработка гетерогенного катализатора Фентона на основе иерархических цеолитов

Сашкина К.А.[1], Семейкина В.С.[1], Лабко В.С.[3], Пархомчук Е.В.[1,2]

[1]Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[3]ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований - Сосны», НАН Беларусь

sashkina_kseniya@mail.com

Химическая и фармацевтическая промышленности ежегодно выпускают сотни тысяч новых наименований химикатов, многие из которых ранее были неизвестны в природе. В последние двадцать лет в грунтовой воде, открытых водоемах и питьевой воде детектируют большое разнообразие токсичных и фармакологически активных веществ, которые неблагоприятно воздействуют на окружающую среду и здоровье людей даже в малых количествах, однако их содержание превышает безопасную для живых организмов концентрацию в тысячи раз [1, 2]. Особенность загрязнения воды органическими, в большинстве случаев высокомолекулярными, веществами состоит в том, что их предельно-допустимые концентрации очень малы – от нг/л до мкг/л, и современные очистные сооружения не позволяют очищать воду до таких низких концентраций. В связи с этим во всех развитых странах ужесточают экологические стандарты и нормы на содержание вредных и токсичных компонентов в сбросах промышленных предприятий в окружающую среду [3].

Для обезвреживания органических загрязнителей воды в низких концентрациях привлекают внимание реакции окисления пероксидом водорода, поскольку они сочетают в себе большую окислительную способность и достаточную безопасность для окружающей среды. Гомогенная система Фентона, представляющая собой раствор соли железа и пероксида водорода, достаточно активна в окислительных реакциях, однако ее применение ограничено узким диапазоном рабочих pH и образованием шламового железа. Существуют гетерогенные катализаторы, по механизму действия аналогичные гомогенной системе Фентона, – это различные соединения железа в составе пористых носителей, среди которых наиболее перспективными являются железосодержащие цеолиты. В Институте Катализа СО РАН разработан эффективный катализатор пероксидного окисления низкомолекулярных органических загрязнителей воды на основе цеолита FeZSM-5 [4, 5]. Однако данный катализатор показал низкую активность в полном окислении высокомолекулярных органических молекул, возможно, из-за низкой величины внешней поверхности катализатора, которая составляет не более 10% от величины удельной поверхности цеолита.

Целью данной работы является создание универсального гетерогенного катализатора Фентона на основе иерархического цеолита FeZSM-5, активного в реакции полного окисления как низко-, так и высокомолекулярных органических соединений. Иерархический цеолит имеет развитую пористую структуру в диапазоне не только микропор (<2 нм), но также мезо- (2-50 нм) и макропор (>50 нм) [6]. Для получения цеолита с мультимодальной пористостью использовали темплатный метод синтеза, основанный на применении структурообразующей полимерной матрицы с частицами заданного размера во время гидротермального синтеза цеолита, с ее последующим удалением посредством выжигания.

В работе определены оптимальные условия приготовления хорошо окристаллизованного Fe-содержащего цеолита ZSM-5 с размером частиц 1,5 мкм. Изучены адсорбционные свойства полученного катализатора по отношению к модельным загрязнителям: в качестве низкомолекулярного вещества использовали фенол, в качестве высокомолекулярного – лигнин. Проведено сравнение гетерогенной и гомогенной систем Фентона в полном окислении фенола. Максимальная степень минерализации фенола при концентрации пероксида водорода 1 М не превышает 70% в гомогенной системе Фентона и составляет 95% в системе FeZSM-5/H_2O_2. Однако при окислении ЭДТА и лигнина в системе FeZSM - 5/H_2O_2 степень минерализации не превышает 40%.

Для увеличения внешней поверхности катализатора в работе разрабатывается темплатный метод синтеза железосодержащего цеолита с иерархической системой микро/макропор в диапазоне 0,51-0,56 нм/100-800 нм. Для создания макропор синтезировали темплат из плотноупакованных монодисперсных полистирольных сфер (ПС), имеющих размер в диапазоне 250-1100 нм (рис. 1). Получена зависимость размера ПС от температуры полимеризации стирола.

Разработан метод синтеза иерархического цеолита ZSM-5 с применением ПС темплата (Рис. 2) [7].

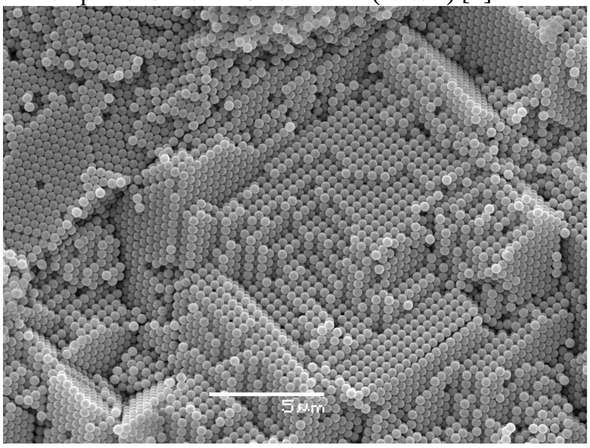


Рис. 1. Снимок СЭМ темплата из полистирольных сфер.

По данным просвечивающей электронной микроскопии стенки иерархического образца состоят из кристаллов цеолита ZSM-5 размером 50-200 нм и аморфных глобул SiO_2.

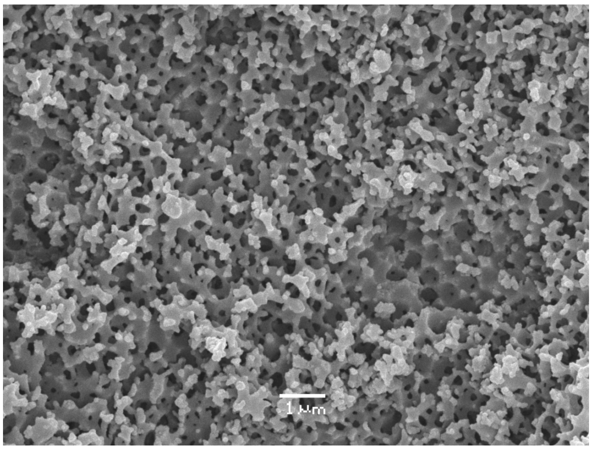


Рис. 2. Снимок СЭМ иерархического цеолита ZSM-5.

По данным низкотемпературной адсорбции азота иерархические цеолиты, полученные темплатным методом, обладают высокой удельной поверхностью (605-612 $м^2/г$), большой величиной внешней поверхности (328-462 $м^2/г$) и высокой пористостью (0,59-0,75 $см^3/г$) по сравнению с образцами, полученными в отсутствие ПС темплата.

Впервые получен иерархический Fe-содержащий цеолит ZSM-5, имеющий высокую удельную поверхность (436-548 $м^2/г$) с преимущественной долей внешней поверхности (410-442 $м^2/г$) и большим объемом пор (0,52-0,68 $см^3/г$).

Гетерогенная система Фентона на основе иерархического цеолита (h-FeZSM-5/H_2O_2) обладает высокой эффективностью в пероксидном окислении крупных молекул, таких как ЭДТА и лигнин. Степень минерализации лигнина в системе с иерархическим образцом h-FeZSM-5/H_2O_2 достигает 60% (рис. 3).

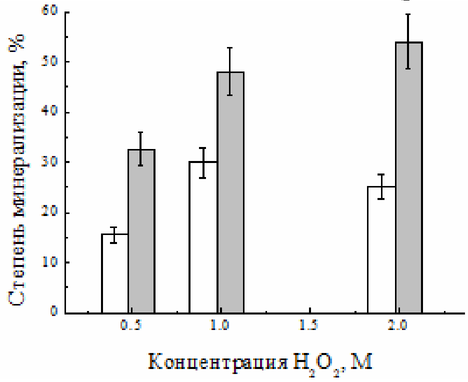


Рис. 3. Зависимость степени минерализации лигнина от начальной концентрации пероксида водорода в системах FeZSM-5/H_2O_2 (□) и h-FeZSM-5/H_2O_2 (■) при [кат.] = 20 г/л, $[ОРУ]_0$ = 260 мг/л , T = 20°C.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Рудиной Н.А. за СЭМ образцов, Герасимову Е.Ю. за ПЭМ образцов, Богданову С.В. за РФА, Ефименко Т.Я. за низкотемпературную адсорбцию образцов.

Работа выполнена в рамках Интеграционного проекта №35 между Сибирским, Уральским и Дальневосточным отделениями РАН и Интеграционного проекта №24 между НАН Беларуси и СО РАН, а также при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 16.516.11.6078.

Цитируемая литература

[1] Murray K.E., Thomas S.M., Bodour A.A., Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment, *Environmental Pollution*, vol. 158, pp. 3462-3471, **2010**.

[2] Plumlee M.H., Lopez-Mesas M., Heidlberger A., Ishida K.P., Reinhard M., N-nitrosodimethylamine (NDMA) removal by reverse osmosis and UV treatment and analysis via LC–MS/MS, *Water research*, vol. 42, pp. 347-355, **2008.**

[3] Valcárcel Y., Alonso S.G., Rodríguez-Gil J.L., Gil A., Catalá M. Detection of pharmaceutically active compounds in the rivers and tap water of the Madrid Region (Spain) and potential ecotoxicological risk, *Chemosphere*, vol. 84, pp. 1336-1348, **2011**.

[4] Kuznetsova E.V., Savinov E.N., Vostrikova L.A., Parmon V.N., Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H_2O_2, *Applied Catalysis B, Environmental*, vol.51/3, pp. 165-170, **2004**.

[5] Parkhomchuk E.V., Vanina M.P., Preis S., The activation of heterogeneous Fenton-type catalyst Fe-MFI, *Catalysis Communications*, v. 9/3, pp. 381-385, **2008**.

[6] Holland B. T., Abrams L., Stein A., Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks. *J. Am. Chem. Soc*., vol. 121, pp. 4308-4309, **1999**.

[7] Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Рудина Н.А., Окунев А.Г., Пармон В.Н., Темплатный синтез 3-D структурированных макропористых оксидов, *Альтернативная энергетика и экология*, т. 102, №10, стр. 35-39, **2011**.

Конверсия CO, NO_x и углеводородов на биметаллических Pt(Pd)-Ru(Re) катализаторах

Фесик Е.В.[1], Кныш Ю.А.[1], Заражевский В.И.[2], Гребнев В.В.[2], Мальчиков Г.Д.[3]

[1]Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева, 443086 Самара, Московское шоссе, 34
[2]ООО «РосЭко», 445050 Тольятти, ул. Базовая, 28
[3]Сибирский федеральный университет, 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79

Проблема экологической безопасности становится первоочередной для всего мира, это потребовало постоянного ужесточения предельно-допустимых норм (ПДН) вредных компонентов в выхлопных газах автомобиля. Переход стандартов по санитарным нормам от Евро-2 до Евро-4 произошел за 5-7 лет [1], в настоящее время ведутся работы по подготовке научно-технических решений для перехода к Евро-5.

Для очистки отходящих газов автомобилей, работающих на бензиновых двигателях, наибольшее распространение получили блочные катализаторы, содержащие дорогостоящие металлы платиновой группы – Rh, Pt, Pd, которые в основном определяют цену изделия (60-80 % стоимости), поэтому возникает важная проблема снижения себестоимости готовой продукции. Одним из путей ее решения может быть уменьшение содержания драгметаллов или их полной замены на более дешевые компоненты [2].

Целью работы является изучение возможности замены дорогостоящих Pt, Pd Rh на более дешевые металлы (Re, Ru, Ni, Ag).

В настоящем сообщении представлены результаты цикла работ по подбору каталитически эффективных функциональных металлов в реакциях окисления CH, CO и восстановления NO_x.

В работе исследовались следующие группы катализаторов:

- нанесенные Pt(Pd)-Re/нерж.сталь;
- озерненные - каталитически активная фаза/оксидный композиционный носитель (гранулы);
- натуральные (натурные) образцы автомобильных каталитических нейтрализаторов.

Приготовление нанесенных Pt(Pd)-Re/нерж.сталь катализаторов включало следующие стадии:

1. Изготовление металлического носителя - дробленая стружка из нержавеющей стали;
2. Оксидирование нержавеющей стали высокотемпературным окислением на воздухе;
3. Автоклавное нанесение Re, Ru, Pt, Pd.

В работе методом автоклавного термолиза водных растворов $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot H_2O$, NH_4ReO_4 получены *образцы катализаторов на стальном металлическом носителе* (Pt(Pd)-Re(Ru)/нерж.сталь, содержащих 0.1-0.2% функционального атома).

Результаты исследований каталитической активности лабораторных образцов в модельных процессах окисления углеводородов (*н*-пропан, *н*-гексан) позволяют сделать следующие заключения:

- активности рутения- и платиносодержащих катализаторов по температуре достижения 50 и 90% степени конверсии близки; палладиевые системы в изучаемых процессах менее активны;
- добавление рутения к палладиевому катализатору способствует увеличению его активности;
-палладийрениевые, платинорениевые катализаторы показали сопоставимые активности.
- сравнение эффективности Pd(Pt) – Re катализаторов с промышленными образцами (ПК-ЗШ, АПК-2) приводит к сопоставимым результатам по каталитической активности. Прослеживаются благоприятные воздействия оксидных композитов носителя на каталитическую активность полного окисления углеводородов.

Представлены результаты исследований *каталитических систем (Pd-Rh, Pd-Ni, Pd-Pt, Pd-Ag, Rh-Re, Pd-Re, Pt-Re, Pd-Ag-Rh-Re, Pd-Re)/оксидный композиционный носитель.*

Образцы озерненых катализаторов (фракция от 0.71-0.99 мм) получены в лабораторных условиях по производственной технологии. Исследованы текстурно-геометрические характеристики исходных и состаренных образцов (1100°C, 4 часа):

- старение катализатора снижает в среднем в 1.5 - 2 раза удельную поверхность;
- природа нанесенных металлов не оказывает существенного значения на изменение удельной поверхности;
- Pd, Ni, Ag относятся к атомам близкого влияния на текстурные свойства, в отличие от Rh, Re, Pt;
- введение Re увеличивает, а – Rh снижает удельную поверхность исходных образцов, при старении оба атома снижают термическую стойкость.

Изучение каталитических свойств озерненных образцов катализаторов в условиях проточно-циркуляционного реактора (ПЦР) проводились на универсальной установке BI-Catmr (ИК СО РАН) [3]. На рисунке 1 приведены экспериментальные зависимости степеней конверсии NO_x и CO от температуры.

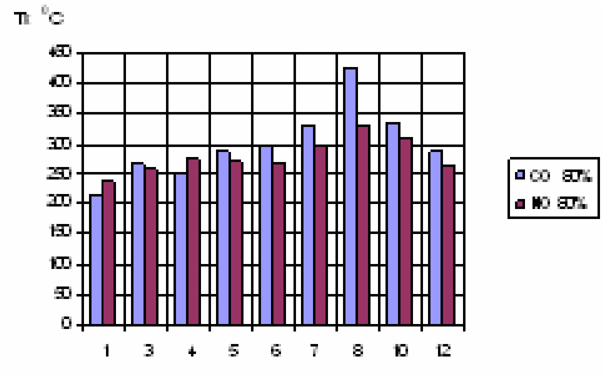


Рис. 1. Температура 80% конверсии CO, NO_x на свежих катализаторах с содержанием драгметаллов 0,071 г/дм^3: 1 – Pd:Rh = 5:0, 3 - Pd:Rh = 5:1, 4 - Pd:Ni = 1:3, 5 - Pd:Ni = 1:1, 6 - Pd:Pt = 1:1, 7 - Pd:Pt = 9:1, 8 - Pd:Ag = 1:3, 10 - Rh:Re = 1:9, 12 - Pd:Re = 1:9.

Сравнение каталитической конверсии по CO и NO_x катализаторов проводилось со стандартным образцом № 3 (Pd:Rh = 5:1), в котором соотношение драгметаллов сертифицировано для изготовления автонейтрализаторов. Можно заметить, что активность Pd-Re-катализатора (№12) близка по окислению CO к образцам, содержащим Pt, Pd, Ag (№7, 8), а по восстановлению NO_x – к образцам, содержащим Pt, Pd, Ni (№5,6). Образец (№4) проявляет заметную селективность при окислении CO по сравнению с восстановлением NO_x. Слабую активность проявляет катализатор (№10), однако, замена Rh на Pd (№12) значительно ее увеличивает. Общее сравнение результатов позволяет заключить, что Pd-Re катализатор обладает сопоставимой активностью с другими бинарными каталитическими системами и проявляет близкую активность по конверсии как CO, так и NO_x. Такие выводы в некоторой степени перекликаются с результатами по текстурным свойствам, где Rh- и Re-содержащие бинарные образцы обладают повышенными значениями $S_{уд}$ и D.

На основании результатов, полученных в лабораторных условиях, можно заключить, что составы Pt(Pd)-Re(Ru) представляют особый интерес для их исследования в виде натурных образцов автонейтрализаторов в условиях производственного тестирования.

Изготовление *натуральных* (*натурных) образцов автонейтрализаторов* проводилось по производственной технологии.

Определены каталитические параметры натурных (промышленных) образцов рений- и рутенийсодержащих автонейтрализаторов в лабораторно-промышленных условиях на моторном стенде с использованием газоанализатора MEXA-7500D (“HORIBA”, France): степень конверсии токсичных компонентов: CO, CH, NO_x (X, %), способность образцов к накоплению кислорода (OSC, мг/л), «окно бифункциональности» (для X(CO,CH, NO_x) = 80 %) для образцов в исходном и состаренном состояниях (1100°C, 4 часа). Испытания проводили согласно действующим и перспективным требованиям Правил 83 ЕЭК ООН.

Сравнения каталитической активности проводилось с промышленным образцом автонейтрализатора (Pd:Rh = 5:1) из производственной партии для «АВТОВАЗ»а с содержанием драгметаллов 0,71 г/дм^3.

Установлено, что:

- Re- и Ru-содержащие системы проявляют высокую каталитическую активность в процессах окисления CO и CH и восстановления NO_x, сопоставимую с данными по серийному образцу (Pd:Rh = 5:1), соответствующему нормам ЕВРО-3, а по конверсии NO_x даже превосходят его;
- в исходном состоянии высокую каталитическую активность проявляют Re-содержащие катализаторы - образец (Pt:Re = 1:1) по конверсии CH и NO_x, а – образец (Pd:Re = 1:1) по CO;
- Ru-содержащие образцы в исходном состоянии превосходят все образцы по степени конверсии NO_x, следует отметить его стабильную работу, как в свежем, так и в исходном состоянии;
- исследуемые образцы каталитических автонейтрализаторов как в исходном, так и в состаренном состояниях превосходят серийный образец по кислородной емкости (OSC) в 2 - 2,4 раза;
- образцы Re- и Ru-содержащих катализаторов имеют более широкое «окно», чем серийный образец, следовательно, более эффективны в очистке от всех загрязнений, чем серийный Pd-Rh образец.

Выводы

1. Pt(Pd)-Re(Ru)- катализаторы не уступают по характеристикам серийной продукции, поставляемой на автозаводы, а в некоторых случаях даже превосходят их. В исходном состоянии Pt-Re катализатор проявляет себя лучше всех из представленных образцов. Однако, после старения покрытий, наилучшие результаты показывает Pd-Ru катализатор.
2. С точки зрения долговечности работы автонейтрализатора, использование состава Pd-Ru, кажется нам, более предпочтительным.
3. Результаты работы указывают на принципиальную возможность замены дорогостоящих Rh, Pt, Pd на более дешевые - Re и Ru при производстве каталитических автонейтрализаторов.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Постановление Правительства РФ от 26 ноября 2009 года № 956.
[2] Che Seman Mahmood, Mohd. Ambar Yarmo and Sharifah Bee Derouane-Abd Hamid Determination of active centers in Re_2O_7–Al_2O_3 metathesis by titration method, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 161, no. 1-2, pp. 11-166, **2000**.
[3] Бобров Н.Н., Леонов А.С., Белов А.Н., Демидов М.Б., Титов В.П., Ванин Е.А., Липишанов П.П. Новые приборы для испытаний каталитических и сорбционных свойств материалов, *Катализ в промышленности*, №2, стр. 50-58, **2005**.

Применение углеродных нанотрубок в технологии получения керамических мембран

Чичкань А.С., Чесноков В.В., Пармон В.Н., Горелова В.А

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

AlexCsh@yandex.ru, Chesn@catalysis.ru

В настоящее время керамические мембраны широко применяются в промышленности для тонкой очистки жидких и газовых сред. Керамические мембраны имеют ряд преимуществ: устойчивость к высоким температурам, высокая механическая прочность и долговечность, поэтому задача получения таких мембран является актуальной.

Экспериментальная часть

Цель данной работы – исследование возможности применения углеродных нанотрубок (УНТ) в технологии получения керамических мембран. В работе решались следующие задачи: разработка способа внесения УНТ в неорганический материал, использование УНТ для создания сквозной пористости мембран и исследование свойств полученных керамических мембран.

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют большой практический интерес благодаря своим уникальным свойствам: высокой тепло- и электропроводности, химической стабильности и механической прочности. Перспективно применение УНТ в материаловедении для создания углеродно-керамических композитов [1-4]. Такие композиты могут быть использованы при создании конструкционных материалов с целью повышения их прочности, тепло- и электропроводности и износостойкости [5]. В настоящей работе углеродные нанотрубки были получены каталитическим разложением пропан-бутановой смеси на полиметаллическом ($CoMoFe/Al_2O_3$) катализаторе при $T = 700\,^{o}C$. Однако следует отметить, что проблемой при создании композиционного материала «УНТ-оксид металла» является отсутствие достаточно прочного взаимодействия между поверхностью трубки и оксидной матрицей. В ходе решения данной проблемы был разработан метод нанесения тонкой (1-2 нм) плёнки оксида кремния (SiO_2) на поверхность УНТ. Нанесенная плёнка SiO_2 позволяет улучшить взаимодействие между углеродными нанотрубками и керамической матрицей. В качестве предшественника оксида кремния (SiO_2) был использован олигометилгидридсилоксан (ОМГС). Полученный «УНТ-SiO_2» композит в дальнейшем использовали при создании керамических мембран. Введение «УНТ-SiO_2» композита позволило отрегулировать пористость получаемых керамических мембран и повысить их прочность.

Для создания керамических мембран был выбран метод выгорающих добавок, в качестве которых использовали «УНТ-SiO_2» композит. Основной компонент – продукт термохимической активации (гидроксид алюминия АОК-63-91), так называемый продукт ТХА, который при нагреве разлагался на оксид алюминия и воду. В дальнейшем при термическом взаимодействии оксида алюминия с диоксидом кремния происходило образование муллита ($Al_6Si_2O_{13}$), а также фаз корунда (α-Al_2O_3), и кристобалита (SiO_2). При получении керамических мембран придерживались следующей технологии: продукт ТХА пластифицировали с помощью водного раствора азотной кислоты, и затем смешивали с предварительно приготовленной смесью сухих компонентов (рис. 1), далее образцы сушили и прессовали.

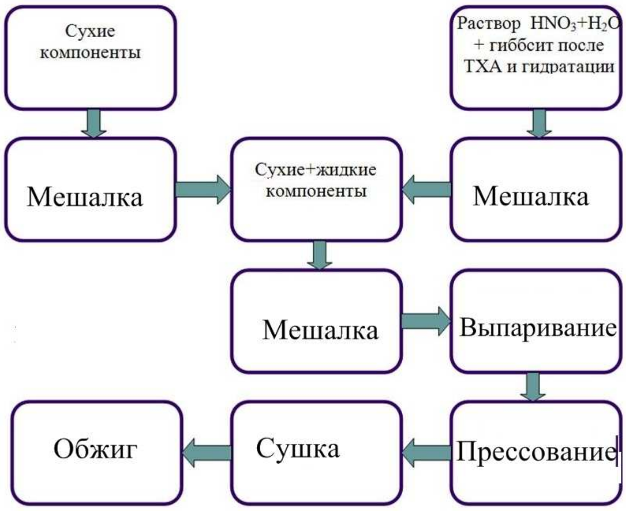


Рис. 1. Схема приготовления керамических мембран.

Спрессованные образцы выдерживали при температуре 150°C в течение часа для удаления физически связанной воды, затем для перевода гидроксида алюминия (байерита) в оксид алюминия обрабатывали при T = 350°C и на завершающем этапе прокаливали образцы на воздухе при T = 1200°C для удаления выгорающих добавок и упрочнения материала. При температуре 1200°C углеродные нанотрубки выгорают, а γ-$A1_2O_3$ превращается в α-$A1_2O_3$. Часть оксида алюминия взаимодействует с оксидом кремния с образованием фазы муллита.

Разработанные керамические фильтры были протестированы в очистке воды от сажевых (100-150 нм) частиц и разделении раствора водно-органической эмульсии (размер коллоидных частиц 5-25 нм). Показано, что мембраны на основе (УНТ-SiO_2)-Al_2O_3 композита способны вести процессы микро- и ультрафильтрации. Таким образом, было показано, что варьирование температуры спекания и количества вводимых УНТ позволяет управлять размером пор, уровнем пористости и прочностными свойствами получаемых керамических мембран.

Благодарности

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

Цитируемая литература

[1] Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // Успехи физ. Наук, т. 179, сс. 225-242, **2009**.

[2] Lee J., Mahendra Sh. and Alvarez P.J.J., Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations // ACS Nano, vol.4, pp .3580-3590, **2010.**

[3] Благовещенский Ю.В. Получение и структура композитов с углеродными нанотрубками и керамическими матрицами // Композиты и наноструктуры, no. 1, сс. 30-39, **2010**.

[4] Singh V., Diaz R., Balani K., Agarwal A., Seal S. Chromium carbide/CNT nanocomposites with enhanced mechanical properties // Acta Materialia, vol. 57, no 2, pp. 335-344, **2009.**

[5] Xiang C., Pan Y., Liu X., Sun X., Shi X., and Guo J. Microwave attenuation of multiwalled carbon nanotube-fused silica composites // Appl. Phys. Lett., vol. 87, no 12, pp. 123103, 2005.

Превращение *н*-гексана на модифицированном высококремнистом цеолите

Кузьмина Р.И.[1], Аниськова Т.В.[1], Восмериков А.В.[2], Фролов М.П. [1], Заикин М.А.[1]

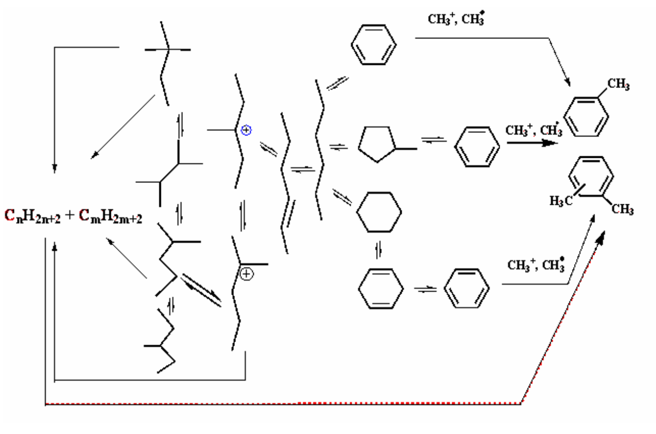
[1]Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, Саратов, ул. Астраханская, 83
[2]Институт химии нефти СО РАН, Томск, пр. Академический, 3

aniskovatv @mail.ru

Одной из актуальных задач химической технологии в настоящее время является поиск технологий и катализаторов, способных обеспечить производство экологически чистых бензинов с высоким октановым числом. Наиболее доступным и успешным направлением решения данной задачи является увеличение доли насыщенных углеводородов изостроения в компонентном составе бензина.

В данной работе исследовано превращение *н*-гексана; в качестве катализатора использован цеолит с силикатным модулем М = 80, модифицированный следующими оксидами: 1,0% Cr_2O_3, 2,0% Bi_2O_3.

Изучение физико-химических характеристик высококремнистых цеолитов и хроматографический анализ газообразных и жидких продуктов превращения позволили предложить схему превращения углеводородов на поверхности высококремнистых цеолитов.



Образование ароматических углеводородов происходит за счет реакций дегидроциклизации *н*-алканов и алкилирования бензола продуктами реакций крекинга. Бензол, вероятно, образуется путем последовательного протекания следующих реакций: первоначально протекает дегидрирование *н*-гексана на металлическом центре и последующая циклизация на кислотном центре с образованием циклоалкана, дегидрирование которого приводит к образованию энергетически более устойчивого бензольного цикла. Алкилирование бензола продуктами реакции крекинга приводит к образованию производных бензола.

Вероятно, с увеличением температуры происходит изменение механизма образования ароматических углеводородов. С ростом температуры осуществления процесса происходит снижение содержания структурных ОН-групп на поверхности висмутхромцеолитной системы, что снижает её способность к протонированию алкена с образованием иона карбония. Дальнейшее дегидрирование уже образовавшегося непредельного углеводорода с последующим замыканием углеводородной цепи приводит к образованию циклоалкена и циклоалкадиена, которые, в свою очередь, дегидрируются в бензол.

Механизм конверсии *н*-гексана на исследуемой висмутхромцеолитной системе при подаче водорода в реактор и без его подачи идентичен, так как закономерности образования продуктов реакций одинаковы. Но в связи с различными условиями активации и осуществления процесса меняется содержание бренстедовских и льюисовских кислотных центров, а также окислительно-восстановительных центров на поверхности катализатора, поэтому при одинаковых тенденциях степень превращения *н*-гексана и селективность образования продуктов превращения различны.

Повышение температуры осуществления процесса приводит к увеличению глубины превращения *н*-гексана; вероятно, происходит интенсификация реакций дегидрирования, дегидроциклизации и крекинга, о чем свидетельствует увеличение выхода пропана, толуола, ксилолов.

Детальный хроматографический анализ состава образующихся ароматических углеводородов указывает на превалирование ксилолов. Это говорит о том, что разрыв С-С связи происходит в β-положении, и приводит к увеличению вероятности образования метильных радикалов, алкилирующих бензол.

Термокаталитическое превращение газоконденсата на ВК-цеолитах типа пентасила, модифицированных редкоземельными металлами.

Дадашева С.С., Мамедов С.Э., Ахмедова Н.Ф.

Бакинский Государственный Университет

n_akhmed @mail.ru

Ароматические и олефиновые углеводороды являются важным сырьём для многих нефтехимических процессов. Разработка способов их получения из дешёвых видов углеводородного сырья, например, из низкокачественных углеводородов в присутствии ВК-цеолитов типа пентасила, обладающих уникальными свойствами, вызывает повышенный интерес.

В настоящей работе исследована возможность использования катализаторов, приготовленных на основе пентасила, для получения олефинов C_2-C_4 и ароматических углеводородов из газоконденсата.

Катализаторы готовили из пентасила с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3=58, сформированного с 25 мас.% Al_2O_3.

Введение катионов редкоземельных металлов (РЗМ) осуществляли методом ионного обмена. Степень ионного обмена катиона Na^+ на катионы $РЗЭ^{+3}$ в цеолите составляла 75-80%.

Каталитические опыты проводили на проточной установке при температуре 550-650^{0}С с 10 мл катализатора с объёмной скоростью подачи сырья 3 $ч^{-1}$. В качестве сырья использовали газовый конденсат состава (мас.%): парафиновые углеводороды – 76,6; нафтеновые – 19,5; ароматические – 3,9.

В расщеплении газоконденсата наиболее активен Н-пентасил. Введение в него катионов РЗМ (Gd, Ho, La, Lu) приводит к снижению суммарного выхода продуктов крекинга, но вместе с тем резко возрастает селективность образования олефинов с 42,1 до 52,5%, и заметно уменьшается коксообразование. Причём наибольшее увеличение выхода олефинов C_2-C_4 наблюдается на пентасиле, модифицированном катионами лантана.

Установлено, что после непродолжительной термопаровой обработки (ТПО, 3ч, 650^{0}С) La-цеолитного катализатора выход газа возрастает с одновременным увеличением в нём концентрации олефиновых углеводородов до 68,8 мас.%. В результате ТПО выход ароматических углеводородов снижается до 5,8 мас.%.

Длительное испытание La-пентасила, прошедшего ТПО показало, что в течение 50 ч не наблюдается снижение его активности и селективности по олефинам C_2-C_4.

Показано, что уменьшение доли реакций перераспределения водорода и повышение селективности по олефинам C_2-C_4 связано с образованием новых слабокислых центров на La-пентасиле, прошедшем предварительную ТПО в качестве катализатора для селективного получения из газоконденсата до 60 мас.% олефиновых углеводородов C_2-C_4.

Модифицирующее влияние лантана и ТПО на активность катализаторов связано с изменением их кислотного спектра, вызываемого деалюминированием цеолита. Действительно, из спектров каркасных колебаний La-пентасила, обработанного паром при 550-650ºС в течение различных промежутков времени, в области полос поглощения (п.п.) 1100 $см^{-1}$ наблюдается смещение в область 1095-1101 $см^{-1}$, что подтверждает деалюминирование каркаса цеолита. В спектрах ОН-групп, обработанных паром образцов при 550 и 650^{0}С, кроме п.п. 3615 и 3750 $см^{-1}$ наблюдается дополнительная п.п. 3670 $см^{-1}$, которая является бренстедовским кислотным центром, способным протонировать молекулу пиридина, но её кислотная сила ниже, чем у структурного гидроксила.

Каталитическая активность оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления гидросульфида натрия

Буй Д.Н., Самуилов Я.Д.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Республика Татарстан, 420015 Казань, ул.К.Маркса, 68

vietnamkz@yahoo.com

На предприятиях нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности одна из основных экологических проблем связана с необходимостью обезвреживания или утилизации загрязненных сернисто-щелочных стоков (СЩС). СЩС представляют собой водные растворы натриевых солей разной концентрации: гидросульфидов, сульфидов, меркаптидов, карбонатов, сульфатов, а также фенолятов натрия и водорастворимых или эмульгированных нефтепродуктов [1].

Наибольшим интересным методом обезвреживания сернисто-щелочных стоков является окисление токсичных сернистых соединений кислородом воздуха из-за его доступности и невысокой стоимости. В отсутствие катализаторов процесс окисления кислородом осуществляется при температуре 90-110^{0}С и давлении 0,3-0,5 МПа [2]. Использование катализаторов в этом процессе позволяет интенсифицировать окисление. Каталитической активностью в этом процессе обладают соли металлов переменной валентности, такие, как Ni, Mn, Cu, Co, Fe [3].

Целью работы является исследование активности оксидов металлов переменной валентности, нанесенных на полимерную матрицу, в реакции окисления гидросульфида натрия.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние природы оксидов металлов переменной валентности в реакции окисления NaSH;
- сравнить смесевые композиции оксидов металлов, проявившие наибольшую каталитическую активностью в реакции окисления NaSH;
- подобрать катализатор с максимальной активностью и исследовать факторы, влияющие на его активность.

Результаты исследования показывают, что максимальную активность при окислении растворов гидросульфида натрия кислородом проявляют катализаторы с MnO_2 и CuO, в присутствии которых начальные скорости окисления гидросульфида натрия в 1,8 и 1,6 раз выше по сравнению с холостым опытом. Катализаторы на основе оксидов металлов переменной валентности: NiO, Co_3O_4, Cr_2O_3 - проявляют незначительную активность, часть из испытанных оксидов: V_2O_5, Fe_2O_3 - не влияют на скорость окисления гидросульфида натрия, а катализаторы на основе TiO_2 и MoO_3 - даже ингибируют окисление NaSH. Исследование активности смесевой композиции разной концентрации MnO_2 и CuO показывает, что наибольшей активностью в реакции окисления NaSH обладает CuO-15/MnO_2-5 (1.635 ppm.c^{-1}). Сравнение каталитической активности известного фталоцианинового катализатора КС-20, основным каталитическим компонентом которого является 20%-ый концентрат фталоцианина кобальта в полимере, показало, что катализатор MnO_2-5/CuO-15 обладает более высокой активностью (υ_0 = 1,635 ppm/c) при окислении гидросульфида натрия в сравнении с известным катализатором КС-20 (υ_0 = 1,35 ppm/c).

Исследование влияния концентрации каталитического компонента – окислов марганца и меди (при соотношении MnO_2:CuO=1:3) в полимерной матрице показывает что с ее увеличением скорость реакции окисления гидросульфида натрия растет в диапазоне от 0 до 15%. Дальнейшее увеличение концентрации окислов не влияет на скорость окисления NaSH, что связано, видимо, с насыщением геометрической поверхности катализатора активными центрами.

Изучение влияния количества гетерогенного катализатора на скорость окисления NaSH показывает, что при увеличении массы катализатора до 5,0 г скорость реакции окисления NaSH растет. Дальнейшее увеличение количества катализатора не влияет на скорость реакции.

Изучение влияния температуры на скорость окисления гидросульфида натрия в присутствии катализатора MnO_2-5/CuO-15 показает, что максимальная скорость окисления NaSH наблюдается при температуре 60ºС, выше которой скорость окисления NaSH снижается.

Определение порядка реакции окисления NaSH по кислороду в присутствии катализатора MnO_2-5/CuO-15 дифференциальным методом показало первый порядок реакции. При изучение порядка реакции по гидросульфиду натрия было обнаружено, что начальная скорость реакции не зависит от концентрации исходного

NaSH. Представленные данные свидетельствуют о реакции нулевого порядка.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- полимерный катализатор на основе окислов меди и марганца обладает высокой активностью в реакциях окисления гидросульфида натрия, наибольшая скорость реакции наблюдается в присутствии катализатора MnO_2-5/CuO-15;
- экспериментально подобрано оптимальное количество катализатора, обеспечивающее максимальную скорость окисления гидросульфида натрия;
- кинетическими методами показано, что в присутствии катализатора MnO_2-5/CuO-15 реакция окисления гидросульфида натрия имеет первый порядок по кислороду и нулевой - по концентрации исходного гидросульфида натрия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н, профессору Ахмадуллиной А. Г., к.х.н., доценту Ахмадуллину Р. М. – за ценные обсуждения и замечания и помощь при обработке полученных данных.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ахмадуллина, А.Г. Обезвреживание и использование сернисто-щелочных отходов нефтепереработки и нефтехимии / А.Г. Ахмадуллина, Ю.Р. Абдрахимов, И.Н. Смирнов. – Тематический обзор ЦНИИТЭнефтехим, выпуск 4, М. **1990**, 50 стр.

[2] Пат. 2008971 Российская Федерация МПК7 B01J23/86. Способ окисления сернистых соединений в сточных водах / Ахмадуллина А.Г., Куницын Б.М.; Абрамова Н.М.; Кудрявцев Б.В.; Нургалиева Г.М.; Хрущева И.К. заявитель и патентообладатель ВНИИУС. - № 4934793/04, заявл. 12.05.1991; опубл. 15.03.1994.

[3] Hoffinan M. R., Lim B.C. Kinetics and mechanism of oxidation jf sulfide by oxigen: Catalitics by homogenious metalphtalocyanyne complexes // Environmental Science Technology. **1979**. - v.13. - n. 11. - P. 1406-1414.

Получение высокооктановых бензинов из прямогонных бензиновых фракций на катализаторе, модифицированном гетерополисолями

Вайсбеккер[1] М.С., Хомяков[2] И.С., Егорова[1] Л.А., Ерофеев[2] В.И.

[1]Научно-исследовательский Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36
[2] Научно-исследовательский Томский политехнический университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 30

brungilda@sibmail.com

Ужесточение стандартов качества, предъявляемых к топливам, требует усовершенствования старых и поиска новых путей улучшения свойств бензинов. В работе рассмотрена возможность повышения октановых чисел бензиновых фракций на катализаторе Н-ЦКЕ-Г, модифицированном гетерополисолями (ГПС). ГПС являются сложными оксидными структурами, состоящими из гетероатома (в данном случае фосфора или висмута), окружающего его каркаса из оксоанионов молибдена или вольфрама и солеобразующего катиона, в качестве которого в данном случае выступает элемент триады железа кобальт.

Молибдо-, вольфрамофосфаты и висмутаты железа и кобальта получали из солянокислых растворов. Модифицирующие добавки ГПС наносились на цеолитный катализатор Н-ЦКЕ-Г методом пропитки, с последующей температурной обработкой. Модифицированный гетерополисоединениями катализатор Н-ЦКЕ-Г тестировался на каталитической установке проточного типа со стационарным слоем катализатора. Октановое число получаемых бензинов было рассчитано с помощью программы «Хроматэк Аналитик» 2.5.

При превращении прямогонных бензиновых фракций газового конденсата в высокооктановые бензины на цеолитных катализаторах при модификации последних гетерополисоединениями наблюдали повышение октанового числа получаемых бензинов (здесь и далее – по сравнению с немодифицированным катализатором Н-ЦКЕ-Г) (таблица 1).

Количество вводимого модификатора влияет на активность полученного катализатора, причём увеличение доли модификатора не всегда способствует её повышению. В ходе проведения испытаний было замечено, что при одинаковом соотношении гетероатома и солеобразующего элемента использование катализатора с меньшим содержанием молибдена (Co-Bi-Mo (1) по сравнению с Co-Bi-Mo (2)) привело к получению бензина с большим октановым числом.

Достоинства использования ГПС в качестве промоторов заключается не только во внесении пространственно упорядоченной структуры, но и в возможности одновременного нанесения трёх активных элементов с разной степенью окисления. Промотирующее действие оксидов с разными степенями окисления известно давно и широко используется в катализе.

В данной работе было установлено, что замена гетероатома с фосфора на висмут в структуре гетерополисоединения приводит к увеличению активности цеолитного катализатора Н-ЦКЕ-Г (таблица 1).

Таблица 1. Значения октановых чисел бензинов, полученных на катализаторе Н-ЦКЕ-Г, модифицированном различными гетерополисоединениями.

Элементный состав модификатор	Температура, °С			
	350	375	400	425
-	94.24	95.59	93.70	97.13
Co-P-Mo	91,93	92.87	94.36	94.77
Co-P-W	92.11	93.57	95.03	96.38
Co-Bi-Mo (1)	94,5	96,36	98.21	98.14
Co-Bi-Mo (2)	91.92	92.90	93.76	93,58
Co-Bi-W (1)	95.54	97.51	99.12	97.00
Co-Bi-W (2)	94.75	97.47	98.29	98.84
Fe-P-W	94.41	95.45	95.76	96.96

Изменение каталитического действия может быть объяснено на основании электронной теории. Разность каталитической активности, по-видимому, связана с изменением электронного строения центрального атома ГПС при переходе от фосфора – элемента третьего периода, к висмуту – элементу шестого периода.

При сравнении висмутатов и фосфатов кобальта, образованных различными изополиатомами, была отмечена бóльшая каталитическая активность соединений вольфрама по сравнению с подобными молибденовыми структурами. При модифицировании катализаторов молибдовисмутатом кобальта была замечена та же тенденция, что у вольфрамовисмутата кобальта – уменьшение массовой доли изополиатома (в данном случае фосфора) от 3 мас.% до 1 мас.% привело к увеличению каталитической активности (таблица 1).

Интерес представляет изменение химической природы солеобразующего металла. Было установлено, что октановые числа бензинов, полученных на вольфрамофосфорных катализаторах, включающих в качестве солеобразующего металла кобальт и железо, практически совпали – октановое число бензина, полученного на железосодержащем катализаторе, оказалось на пол единицы больше.

Анализ полученных данных позволяет утверждать, что ГПС может использоваться в качестве модифицирующей добавки для цеолитных катализаторов при превращении прямогонных бензиновых фракций газового конденсата в высокооктановые бензины. Сравнение приведённых ГПС-модификаторов выявило преимущество использования висмутсодержащих ГПС над фосфорсодержащими, и вольфрамсодержащих ГПС над молибденсодержащими в данном процессе. Незначительное преимущество железосодержащих ГПС над кобальтосодержащими требует более глубокого исследования каталитического процесса.

Выявленные закономерности позволяют ожидать значительной каталитической активности цеолитных катализаторов, модифицированных вольфрамовисмутатом железа с содержанием вольфрама 1 мас.% и даёт основания ожидать высокие октановые числа бензинов, полученных на таком катализаторе.

Очевидно каталитическое действие модифицированных катализаторов приобретает двойственную природу и оказывает влияние как пространственная геометрия цеолитного каркаса и ГПС, так и электронное строение химических элементов модификатора.

Получение ароматических углеводородов из этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах

Волынкина А.Н.[1], Восмерикова Л.Н.[2], Трушков П.В.[1], Восмериков А.В.[2]

[1]Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36
[2]Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск, пр. Академический, 4

lkplu@ipc.tsc.ru

В последние годы наряду с совершенствованием традиционных процессов получения ароматических углеводородов из прямогонных нефтяных фракций разрабатываются новые каталитические процессы ароматизации компонентов природного и попутных нефтяных газов. Наиболее перспективными каталитическими системами для этих процессов являются высококремнеземные цеолиты семейства пентасила, модифицированные активными дегидрирующими металлами. Основные требования, которые предъявляются к современным катализаторам – это высокая активность и селективность, длительный срок службы, стойкость к отравлению, высокая термическая стабильность и механическая прочность. При этом немаловажную роль при синтезе цеолитов играет природа структурообразующей добавки.

Целью данной работы явилось исследование влияния природы структурообразующей добавки, используемой для синтеза цеолитов, на каталитические свойства Zn-содержащих систем, приготовленных на их основе, в процессе ароматизации этана.

Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ) структурного типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 получали методом гидротермального синтеза с использованием в качестве структурообразующих добавок гексаметилендиамин (ГМДА) и бикарбонат аммония (БКА). На основе полученных цеолитов методом их пропитки раствором соли азотнокислого цинка $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ приготовлены Zn-содержащие системы. Концентрация цинка в катализаторе (в пересчете на металл) составляла 3,0 мас.%

Превращение этана изучали на стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 650 ^oC и объемной скорости подачи этана 800 $ч^{-1}$. 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. Для определения времени стабильной работы катализаторов процесс вели непрерывно в течение определенного времени, анализ продуктов реакции осуществляли через определенные равные для всех образцов промежутки времени.

Результаты испытаний катализаторов, приготовленных с использованием различных носителей, представлены на рис. 1. Как видно из приведенных данных, наиболее высокую каталитическую активность в процессе ароматизации этана проявляет катализатор Zn/НВКЦ, полученный на основе цеолита, синтезированного с использованием ГМДА. Конверсия этана на нем при 650^oC и 800 $ч^{-1}$ составляет 55,3 %, а выход ароматических углеводородов 27,9%.

Цеолит, полученный с БКА, проявляет невысокую активность в процессе превращения этана в ароматические углеводороды – конверсия этана при этих же условиях процесса составляет 39,9%, а выход ароматических углеводородов 12,6%, что соответственно почти в 1,5 и 2 раза меньше, чем на катализаторе, синтезированном с ГМДА. В образующихся на нем продуктах содержится большое количество метана и олефиновых углеводородов C_2-C_4.

Результаты анализа состава образующихся при ароматизации этана на Zn-содержащих цеолитных катализаторах жидких продуктов показали, что основными из них являются бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, а также более высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины. По количественному составу ароматические углеводороды, полученные на модифицированных цеолитах, синтезированных с разной структурообразующей добавкой, существенно отличаются. На Zn-содержащем цеолите, полученном с ГМДА, образуется больше бензола и меньше нафталина, чем на образце, полученном с БКА. Различия, проявившиеся в составе образующихся на исследуемых катализаторах газообразных и жидких продуктов реакции, обусловлены различной скоростью протекания на них отдельных стадий процесса, т.е. свойства катализатора зависят от типа структурообразователя цеолитного компонента. Это может быть связано как с различной степенью кристалличности цеолитов (80 и 100% для цеолитов, синтезированных соответственно с БКА и ГМДА), так и с различиями в размерах и морфологии их кристаллов.

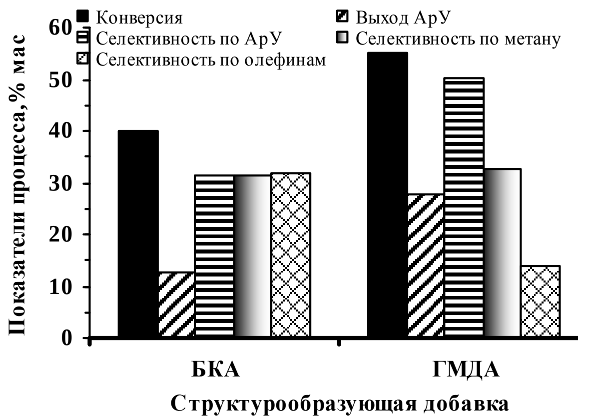


Рис. 1. Влияние природы структурообразующей добавки на каталитические свойства модифицированных цеолитов в процессе ароматизации этана.

По данным электронной микроскопии кристаллы цеолита, полученного с использованием ГМДА, однородны по своему составу и имеют вид поликристаллических сфероидов, состоящих из сросшихся монокристаллов. Размеры сфероидов колеблются от 3 до 8 мкм. При использовании в синтезе цеолита бикарбоната аммония в качестве структурообразующей добавки образуются изолированные хорошо ограненные кристаллы в форме гексагональных призм с размерами граней 3-5 мкм.

Одной из важных задач нефтепереработки является создание высокостабильных катализаторов, сохраняющих каталитическую активность и селективность по целевым продуктам в течение как можно более продолжительного периода работы. В связи с этим проведено исследование стабильности работы приготовленных Zn-содержащих цеолитных катализаторов в процессе превращения этана в ароматические углеводороды (Рис. 2).

Цинксодержащий цеолитный катализатор, полученный с использованием БКА, проявляет невысокую каталитическую стабильность в процессе ароматизации этана. За 240 минут его непрерывной работы конверсия этана снижается более чем в 2,5 раза, при этом образование ароматических углеводородов практически прекращается. Селективность образования ароматических углеводородов изменяется от 32,2 до 3,1%.

Для модифицированного цеолита, синтезированного с ГМДА, с ростом продолжительности его работы наблюдается плавное снижение конверсии этана и выхода ароматических углеводородов, которые во всем исследуемом временном интервале значительно превосходят показатели, полученные на Zn-содержащем цеолите, синтезированном с БКА.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольшей каталитической активностью и стабильностью в процессе превращения этана в ароматические углеводороды обладает Zn-содержащий цеолит, полученный с использованием в качестве структурообразующей добавки гексаметилендиамина. Конверсия этана на данном катализаторе при 650°C и 800 $ч^{-1}$ составляет 55,3%, а выход и селективность образования ароматических углеводородов, соответственно, 27,9 и 50,5%.

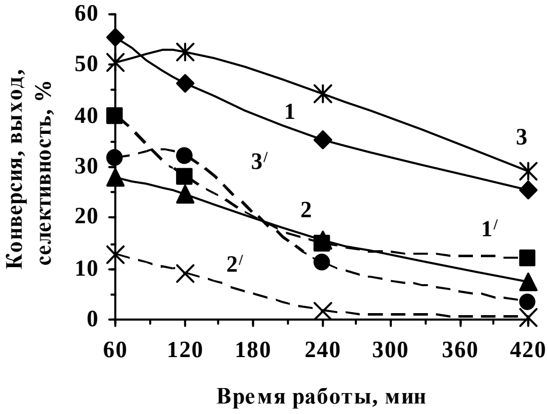


Рис. 2. Зависимость конверсии этана (1; 1/), выхода (2; 2/) и селективности (3; 3/) образования ароматических углеводородов от времени работы Zn-содержащего цеолита, полученного с ГМДА (1; 2; 3) и БКА (1/; 2/; 3/).

Влияние кислотности цеолита SAPO-41 на протекание процесса изодепарафинизации

Герасимов Д.Н., Фадеев В.В., Логинова А.Н.

ООО «Объединенный центр исследований и разработок», Москва, пр. Ленинский, 55/1, стр.2

gerasimovdn@yrd.ru

Изодепарафинизация является гидрокаталитическим процессом, направленным на понижение температуры застывания базовых масел и дизельных топлив. Основой данного процесса являются реакции гидроизомеризации н-парафинов, содержание которых во многом определяет низкотемпературные свойства сырья. Согласно литературным данным [1,2] наиболее высокую активность в процессах гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов нормального строения проявляют полифункциональные катализаторы на основе цеолитов специфичной структуры. Такие цеолиты обладают одномерной системой каналов и десятичленными (ZSM-23, ZSM-22, SAPO-11, SAPO-41 и др.) или малыми двенадцатичленными кольцами (SAPO-31). Размеры устьев каналов, составленных из десяти- или двенадцатичленных колец, варьируются от 4 до 7 Å.

В представленной работе изучено влияние кислотности катализаторов на основе цеолита SAPO-41 на показатели процесса изодепарафинизации масляной фракции 280 °C-КК, выделенной из продуктов гидрокрекинга вакуумного газойля на ОАО «АНХК». В рамках исследования были синтезированы три образца цеолита SAPO-41 разной кислотности. Кислотность образцов цеолита возрастала в ряду SAPO-41(1)<SAPO-41(2)<SAPO-41(3) (Рис. 1). На основе образцов SAPO-41(1), SAPO-41(2) и SAPO-41(3) были синтезированы катализаторы изодепарафинизации КИ-1, КИ-2 и КИ-3, соответственно. Катализаторы представляли собой 0,3% масс. платины, нанесенной на носитель, содержащий 40% масс. цеолита и 60% масс. гамма оксида алюминия.

Испытания катализаторов проводили на лабораторной каталитической установке при давлении водорода 3,0 МПа, в интервале температур 300-460°C, объемной скорости подачи сырья 1,5 $ч^{-1}$, соотношении водород:сырье 500:1 нл/л. Получаемые продукты стабилизировали при условиях, обеспечивающих температуру вспышки образцов, соответствующую норме

ТУ 38.1011025-85. Температура застывания сырьевой фракции 280 °С-КК – составляла +9 °С.

Увеличение кислотности катализаторов в ряду от КИ-1 до КИ-3 привело к снижению выходов стабильных депарафинизатов, полученных при одних и тех же значениях температур процесса, что могло быть связано с повышением доли побочных реакций гидрокрекинга. При этом при одних и тех же температурах процесса на катализаторах с большей кислотностью были получены продукты с более низкой температурой застывания. Высокая депрессия температуры застывания могла быть связана с большей глубиной превращения н-парафинов сырья на более кислых катализаторах.

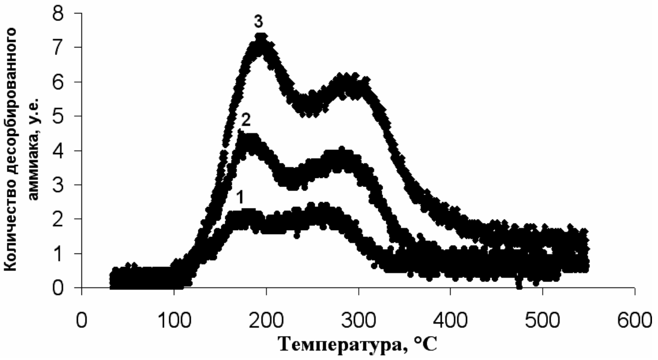


Рис. 1. Данные ТПД аммиака образцов цеолита SAPO-41: «1» – образец SAPO-41(1), «2» – образец SAPO-41(2), «3» – образец SAPO-41(3).

В качестве критерия эффективности процесса изодепарафинизации было использовано соотношение депрессии температуры застывания и выхода целевого продукта (Рис. 2). При получении продуктов с температурой застывания до значений порядка минус 35°С, катализаторы с меньшей кислотностью обеспечивали более высокие выходы целевого продукта. При этом выходы продуктов с одинаковой температурой застывания, уменьшались в следующей последовательности КИ-2>КИ-1>КИ-3. Выходы продуктов с температурой застывания близкой к минус 45°С практически не различались для всех трех катализаторов и составляли 84-85 мас. %.

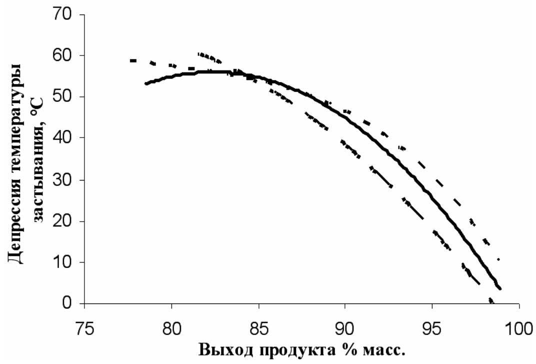


Рис. 2. Соотношение депрессии температуры застывания и выхода продуктов для сравниваемых катализаторов: —— КИ-1 , - - КИ-2, — — КИ-3.

Можно констатировать, что в рамках проведенного исследования, наилучшие показатели процесса получены на среднекислых катализаторах изодепарафинизации.

Цитируемая литература

[1] Ertl G. Handbook of heterogeneous catalysis. Second, completely revised and enlarged edition. Viley-VHC, 3865 p, **2008**.

[2] Schenk M. Shape selectivity in zeolites. Department of Chemical Engineering, Faculty of Science, University of Amsterdam, 110 p, **2003**.

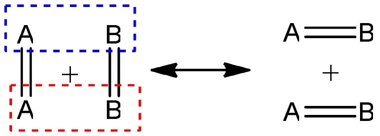
Исследование катализаторов $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в процессе метатезиса легких олефинов

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

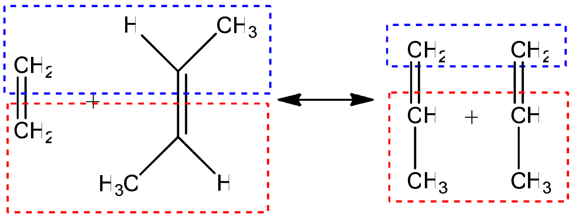
Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36

chemboy2009@yandex.ru

Реакция метатезиса используется для одностадийного превращения одних олефинов в другие путем перераспределения алкилиденовых фрагментов:



Широкое распространение получил процесс OCT (Olefin conversion technology), который представляет собой взаимодействие этилена и бутилена с образованием пропилена. Описанный процесс протекает по схеме:



По данной реакции в мире получают более 2 млн. тонн пропилена. Особенная выгода данного процесса заключается в том, что удается переработать значительную часть жидких продуктов пиролиза, состоящих из различных бутенов.

Промышленными катализаторами данного процесса являются MoO_3 и WO_3, нанесенные на различные носители: силикагель, $\gamma\text{-}Al_2O_3$ и цеолиты. Катализаторы на основе MoO_3 проявляют высокую активность, но очень чувствительны к каталитическим ядам и дезактивируются продуктами реакции. Наибольшее распространение получили катализаторы на основе WO_3, которые обладают меньшей активностью, но значительно большей устойчивостью к действию каталитических ядов.

Вследствие указанных особенностей промышленных катализаторов реакции метатезиса существуют два основных направления в области разработки новых катализаторов: увеличение устойчивости катализаторов на основе MoO_3 и увеличение активности катализаторов на основе WO_3.

В данной работе представлены результаты по изучению активности катализаторов $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в процессе метатезиса бутена-2 и этилена в пропилен. Катализаторы были исследованы с применением методов температурно-программируемой десорбции и растровой электронной микроскопии. Массовое содержание активного компонента составило 5 и 10 мас.%.

Данные каталитических экспериментов по метатезису транс-бутена-2 и этилена на катализаторах с содержанием MoO_3 5 и 10% представлены на рисунках 1 и 2, соответственно.

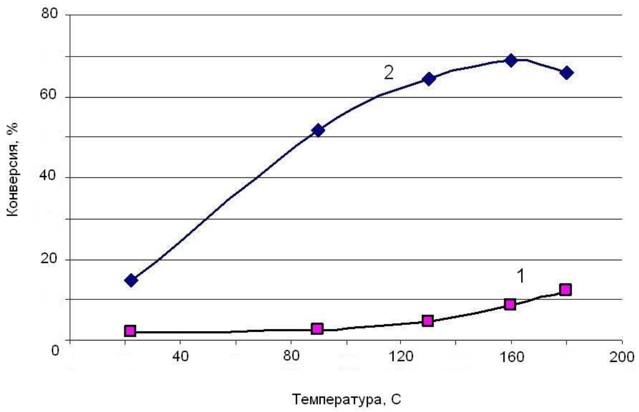


Рис. 1. Конверсия этилена на катализаторах 5 % $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (кривая 1) и 10 % $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (кривая 2).

Выход пропилена для указанных катализаторов представлен на рисунке 3. Из представленных данных видно, что значения конверсий бутена-2 и этилена значительно отличаются: для катализатора 10% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ конверсия этилена выше, а для катализатора 5% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ конверсия бутена выше. При этом выход пропилена находится в прямой зависимости от конверсии этилена.

ТПД-спектры пропилена (рис. 4) с поверхностей катализатора, носителя и чистого активного компонента показывают, что десорбция пропилена с поверхности чистого активного компонента характеризуется пиком с максимумом при 130°C и низкой интенсивностью, с поверхности носителя $\gamma\text{-}Al_2O_3$ – растянутым пиком низкой интенсивности с максимумом при 202°C, а с поверхности $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ – достаточно интенсивным пиком с максимумом при 183°C.

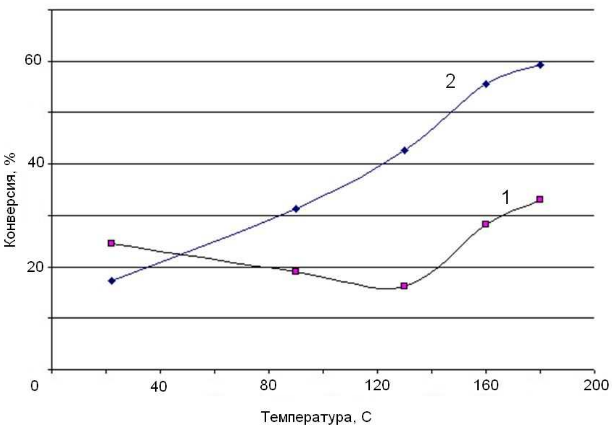


Рис. 2. Конверсия транс-бутена-2 на катализаторах 5% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и 10% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (кривая 1) и 10% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (кривая 2).

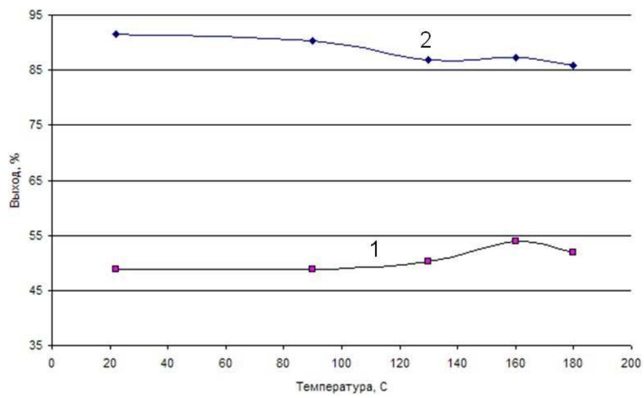


Рис. 3. Выход пропилена на катализаторах 5 % $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и 10 % $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (кривая 1) и 10 % $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (кривая 2).

Взаимодействие пропилена с $\gamma\text{-}Al_2O_3$ характеризуется протеканием реакций олигомеризации на кислотных центрах, а взаимодействие пропилена с MoO_3 – реакцией метатезиса. Увеличение пика для 10% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ обусловлено, вероятно, влиянием развитой поверхности носителя на распределение оксида и увеличением количества активных центров.

ТПД эксперименты по исследованию влияния длины углеводородного скелета на характер взаимодействия олефинов с поверхностью катализатора представлены на рис. 5. Из представленных данных видно, что десорбция этилена и бутена с поверхности катализатора характеризуется низкотемпературными пиками с максимумами при 79 и 63°С, но для десорбции бутена характерен дополнительный высокотемпературный пик с максимумом при 183°С, который также характерен для пропилена.

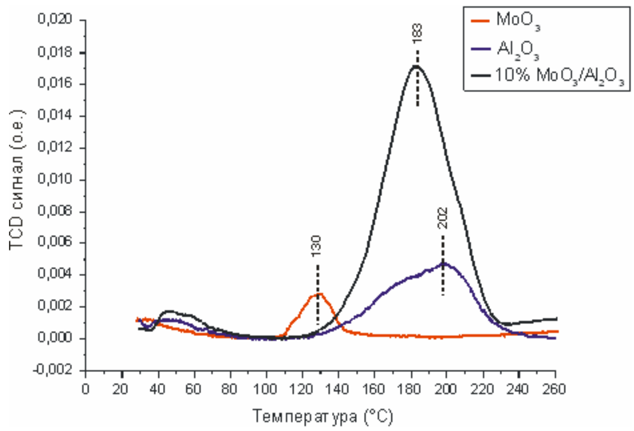


Рис. 4. ТПД-спектры десорбции пропилена с поверхности $\gamma\text{-}Al_2O_3$, MoO_3 и 10% $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

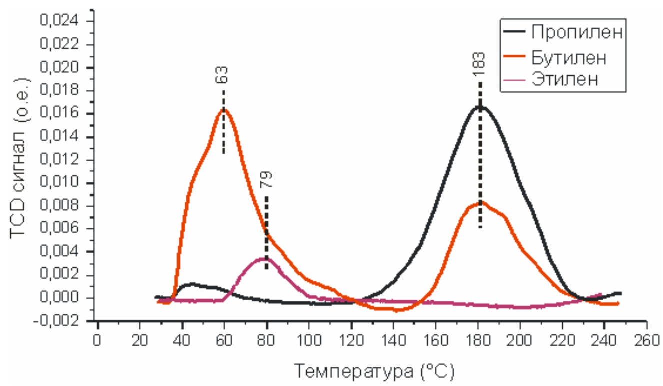


Рис. 5. ТПД-спектры десорбции этилена, пропилена и транс-бутена-2 с поверхности 10 % $MoO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$.

При сравнении рисунков 1, 2 и 3 можно сделать вывод, что основное влияние на протекание реакции метатезиса имеет не конверсия бутена-2, который хемосорбируется при температуре протекания реакции, а конверсия этилена. Прежде всего, это обусловлено тем, что бутен-2 вступает в ряд реакций изомеризации с образованием цис-бутена-2, бутена-1 и изобутена, что также подтверждено экспериментальными данными.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке ГК 11.519.11.6025 от 28.10.2011.

Дегидратация этанола на медьсодержащих катализаторах

Досумов К., Ергазиева Г.Е.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби «Центр физико химических методов исследования и анализа», Казахстан, Алматы, ул. Толе-би, 96А

dossumov50 @mail.ru

Поиск эффективных катализаторов на основе меди является актуальной проблемой [1, 2]. Медьсодержащие катализаторы широко применяются в технологических процессах, в частности оксид меди (II) в реакциях окисления, риформинга этанола [3].

В настоящей работе приводятся результаты исследования дегидратации этанола на катализаторах на основе меди (3%Cu), нанесенных на носители - CaA, клиноптилолит (CL>70%), γ-Al_2O_3 . Дегидратацию этанола проводили на проточной установке в интервале температур 200-450^oC при варьировании объемной скорости (W) от 1500 до 13500 ч$^{-1}$. Перед началом эксперимента все катализаторы были восстановлены в потоке водорода при температуре 500^oC.

Данные зависимости превращения этанола от температуры реакции при объемной скорости реакции 1500 ч$^{-1}$приведены на рисунке 1. Основным продуктом дегидратации этанола является этилен, а также в небольших количествах образуются метан, пропилен. Как видно, выход основного продукта- этилена с увеличением температуры реакции от 200 до 400^oC повышается, наибольший выход наблюдается при температуре реакции равной 400^oC независимо от природы носителей.

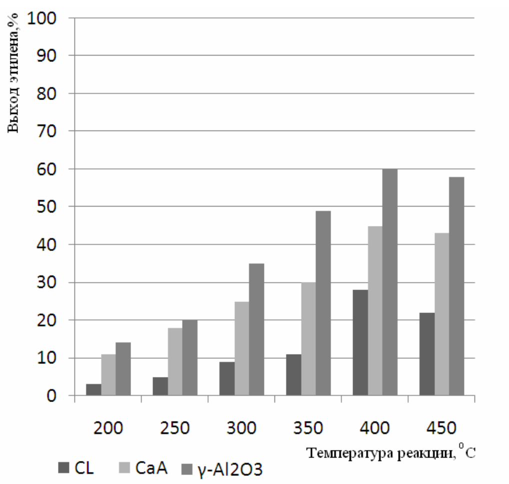


Рис.1. Влияние температуры реакции на активность медьсодержащего катализатора нанесенного на различные носители.

Дальнейшее увеличение температуры на 50^oC снижает выход этилена на всех катализаторах.

Далее изучено влияние объемной скорости при наиболее оптимальной температуре реакции, равной 400ºС. Результаты (Рис. 2) показывают, что варьирование объемной скорости реакции от 1500 до 13500 ч$^{-1}$ повышает выход этилена, максимум выхода приходится на объемную скорость равной 3000 ч$^{-1}$.

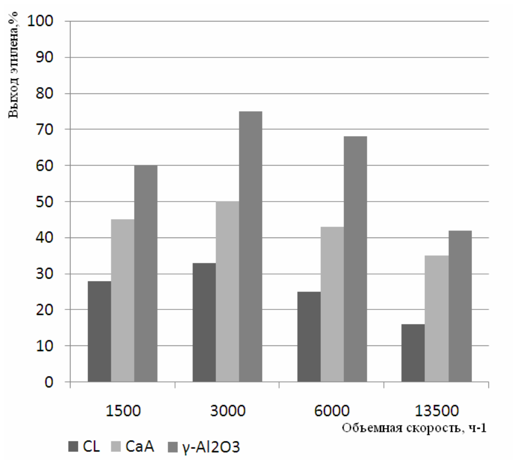


Рис.2. Влияние объемной скорости реакции на активность медьсодержащего катализатора на различных носителях

По сравнению с γ-Al_2O_3 и CaA носитель CL>70% показал наименьшую активность. Наибольший выход этилена 75% наблюдается на катализаторе 3%Cu/ γ-Al_2O_3 при Тр = 400^oC и W = 3000ч$^{-1}$.

Цитируемая литература

[1] Akula V., Jelliarko P., Hydrotalcite derived Cu-Zn-Cr catalysts admixed with γ-Al_2O_3 for single step dimethyl ether synthesis from syngas: Influence of hydrothermal treatment, *Catalysis Today*, vol. 147, no. 2, pp. 94-99, **2009**.

[2] Guptaa M., Spivey J.J., Electrodeposited Cu–ZnO and Mn–Cu–ZnO nanowire/tube catalysts for higher alcohols from syngas, *Catalysis Today*, vol. 147, no. 2, pp. 126-132, **2009**.

[3] Agustín E., Manuel F., Study of CuCoZnAl oxide as catalyst for the hydrogen production from ethanol reforming, *Catalysis Communications*, vol. 9, no. 5, pp. 1201-1208, **2008**.

Каталитические свойства ванадий-молибденсодержащих катализаторов в реакции окисления бензола

Ергазиева Г.Е.

Институт органического катализа и электрохимии им.Д.В. Сокольского, Казахстан, Алматы, ул. Кунаева, 142

ergazieva_g @mail.ru

Нанесенные ванадиевые катализаторы являются промышленно важными катализаторами парциального окисления углеводородов [1, 2]. Примером такой реакции является парциальное окисление бензола.

В данной работе приведены результаты окисления бензола кислородом воздуха до малеинового ангидрида на модифицированных ванадиевых катализаторах, исследовано влияние температуры, объемной скорости, а также природы модифицирующих добавок на активность ванадийсодержащего катализатора.

Влияние температуры реакции изучено в интервале 523-723К, объемной скорости 3000-15000 $ч^{-1}$. В качестве модифицирующих добавок были исследованы оксиды вольфрама, сурьмы и фосфора. С помощью методов электронной микроскопии (ЭМ), ИК-спектроскопии (ИКС), электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) исследованы физико-химические характеристики полученных катализаторов.

Изучение каталитической активности полученных катализаторов в реакции парциального окисления бензола до малеинового ангидрида показало, что наиболее активными являются ванадий-молибденовые катализаторы модифицированные оксидом фосфора. При оптимальных условиях процесса Т = 643К, W = 15 тыс. $ч^{-1}$ и $C_{бенз.}$ = 24,9 $г/м^3$ на катализаторе V_2O_5-MoO_3-P_2O_5/TiO_2 выход малеинового ангидрида составляет 73% с селективностью 77,6% при конверсии бензола 94%.

Методом ЭМ установлено, что активными фазами в ванадий-молибденсодержащих катализаторах, являются фазы V_6O_{13} и $V_2Ti_3O_3$, в которых ванадий находится в состоянии иона V^{4+}. Данные ЭПР исследований показывают, что при последовательном введении сначала оксида молибдена, затем фосфора в состав ванадиевого катализатора содержание ионов V^{4+} возрастает. Повышение содержания V^{4+} иона положительно влияет на активность катализатора, увеличивая выход основного продукта – малеинового ангидрида. Оксид фосфора стабилизирует ионы V^{4+}, образуя активную фазу в виде $(VO)_2P_2O_7$.

В ИК-спектрах ванадий-молибденового катализатора наблюдаются полосы поглощения (п.п.) 1015 и 819 $см^{-1}$, которые принадлежат к валентным колебаниям, соответственно, V=O и V-O, а также п.п. в области 647-630 $см^{-1}$, относимые к деформационным валентным колебаниям [3-5]. С введением оксида фосфора в состав ванадий-молибденсодержащего катализатора наблюдается расщепление п.п. 1015$см^{-1}$ на три компоненты: 1045, 1035 и 1022 $см^{-1}$. Наблюдаемое расщепление полосы можно объяснить существованием нескольких видов ионов ванадия, отличающихся длиной связи V=O. Также имеются п.п. при 819, 650 и 528 $см^{-1}$. Согласно [6] п.п. 1045 $см^{-1}$ соответствует колебаниям V=O связи в ванадиевых бронзах.

Результаты ИК-спектроскопии адсорбированного аммиака показали, что на поверхности синтезированных нами катализаторов наблюдаются существование как льюисовских (л.к.ц.), так и бренстедовских кислотных центров (б.к.ц.). Введение оксида фосфора в состав ванадий-молибденового катализатора увеличивает содержание кислотных центров, что положительно влияет на выход целевого продукта - малеинового ангидрида.

Цитируемая литература

[1] Danilevich E. V., Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Chesalov Yu.A., Kaichev V.V., Saraev A.A., Plyasova L.M., Preparation, active component and catalytic properties of supported vanadium catalysts in the reaction of formaldehyde oxidation to formic acid, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, vol. 175, pp. 463-466, **2010**.

[2] Вахрушин П.А., Кокорин А.И., Окисление додекана на ванадий-молибденовом катализаторе, *Химическая физика*, т. 31, № 2, стр. 92-95, **2012**.

[3] Altynnikov A.A., State of ion V^{4+} and Cu^{2+} in massive Cu-V-Mo oxide systems, *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol.78, no.2, pp. 589-592, **1992**.

[4] Давыдов А.А., Буднева А.А., Изучение поверхности ванадийсодержащих катализаторв по ИК-спектрам адсорбированного аммиака,*Теоретическая и экспериментальная химия*, №2, стр. 240-244, **1988**.

[5] Kuznetsova, T.G., Davydov V.M., Bondareva, A. A., Olenkova I.P., Shepelin A.P., Studies of copper-modified V−Mo oxide catalyst for acrolein oxidation to acrylic acid, *React. Kinet.Catal. Lett.*, vol. 26, no. 3-4, pp. 399 - 403, **1984**

[6] Давыдов А.А., Изучение ванадийоксидных образовании на носителях методами оптической спектроскопии, *Кинетика и катализ*, т.34, №6, стр. 1056-1067, **1993**.

Гидрирование кетонов в алканы как альтернативный способ получения компонентов моторных топлив

Зайцева Ю.А., Симонов М.Н., Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Симакова И.Л.

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

simakova@catalysis.ru

В настоящее время наиболее доступным и возобновляемым сырьем для производства синтетических моторных топлив является биомасса растений. В связи с этим ведется активная разработка эффективных путей переработки данного сырья, соответствующих современным требованиям к экономичности и экологической безопасности, в компоненты топлива и ценные химические соединения. Одним из возможных способов получения линейных алканов, компонентов моторных топлив, является процесс, основанный на кетонизации карбоновых кислот, с последующим восстановлением карбонильной группы с образованием алканов. Например, валериановая кислота является перспективным крупнотоннажным продуктом переработки целлюлозы. В ходе осуществления процесса кетонизации-восстановления из валериановой кислоты может быть получен неразветвленный углеводород *н*-нонан, обладающий подходящими свойствами для применения в качестве топливной добавки к дизельному топливу (Рис.1).

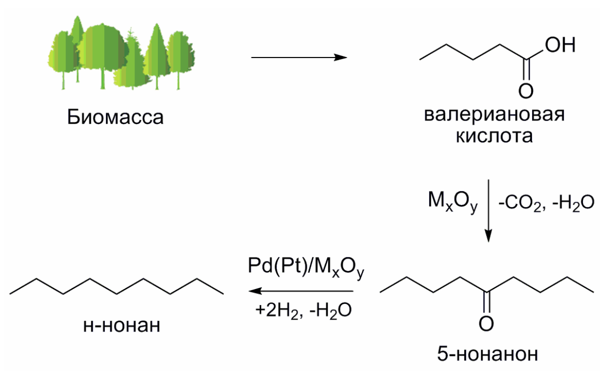


Рис. 1. Схема получения 5-нонана путем переработки биомассы.

Однако для проведения данного процесса синтеза алкана необходимо применение различных типов катализаторов, а именно оксидного катализатора на стадии кетонизации валериановой кислоты и металлического на стадии восстановления 5-нонанона. Применение бифункционального катализатора типа Pd/M_xO_y, где M_xO_y-катализатор реакции кетонизации, Pd-гидрирующий компонент, делает допустимым последовательное проведение данных реакций на одном каталитическом слое в одном реакторе. Ранее нами были исследованы различные оксидные катализаторы в реакции кетонизации валериановой кислоты, и найденные каталитические системы на основе оксида циркония, в том числе модифицированные оксидом церия, по-видимому, наиболее перспективны для нанесения палладия благодаря высокой активности и стабильности.

Целью данного этапа работы являлось исследование каталитической активности образцов 2% Pd/ZrO_2 и 2% Pd/(10% CeO_2/ZrO_2) в реакции восстановления 5-нонанона в н-нонан. Реакцию проводили в парофазном режиме в проточном реакторе при температуре от 330 до 370^{o}C в токе водорода при давлении 5-10 атм. Анализ компонентов реакционной смеси осуществляли методами ГЖХ и ГХ-МС.

В ходе работы было проведено исследование каталитической активности образцов 2% Pd/ZrO_2 и 2% Pd/(10% CeO_2/ZrO_2) в зависимости от реакционных условий (давление, время контакта). Установлено, что увеличение температуры, времени контакта и давления водорода способствует увеличению степени превращения 5-нонанона *н*-нонана. По данным ТПД СО, размер частиц палладия, на поверхности оксида циркония катализаторов составил около 2,1 нм. Использованный метод нанесения палладия, позволяющий получать высокодисперсные частицы металла, отличается простотой и низкими временными затратами. В дальнейшем наиболее эффективный катализатор планируется использовать для проведения каскадного процесса, совмещающего в себе реакции кетонизации и гидрирования, в одном реакторе.

Благодарности

Авторы выражают благодарность испанским коллегам, участникам совместного проекта РФФИ №11-03-94001, Ph.D. Student B. Oliver-Tomas, Dr. M. Renz, Dr. M. Boronat, Prof. A. Corma (Institute of Chemical Technology (UPV-CSIC), Valencia, Spain) за ценное обсуждение полученных результатов работы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 11-03-94001-ИНИС_а.

Разработка способа синтеза метилглиоксаля

Золотухина Н.Ю., Крейкер А.А., Магаев О.В., Мальков В.С., Торбина В.В.

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

zolotyhina_87@mail.ru

В настоящее время продукты малотоннажного органического синтеза занимают особое место в промышленной химии. Среди них широкое применение в медицине находит метилглиоксаль: гистохимия ферментов, блокаторы H_2-гистаминовых рецепторов, специфичные реагенты на аминокислоты, обезболивающие и противоопухолевые препараты, препараты для борьбы с гипертоническими заболеваниями, десенсибилизирующие средства, прекурсор для производных имидазола, а так же исходным веществом для получения молочной кислоты.

Пировиноградный альдегид изготавливается в ограниченных количествах и поступает в продажу в виде 30%-ного водного раствора.

Известен способ получения метилглиоксаля окислением ацетона селеновым ангидридом и отгонкой полученного продукта при 13 мм.рт.ст. и 52°С [2]. Полученный в результате раствор содержит до 50% примесей продуктов побочных реакции и требует дополнительной очистки, что является недостатком данного способа. Поэтому актуальным является поиск альтернативного способа синтеза метилглиоксаля.

Нами предложен способ получения метилглиоксаля парциальным окислением 1,2-пропандиола на медно-серебряных катализаторах, с селективностью по метилглиоксалю 70 мол.% и конверсией спирта 92-95 мол.%.

Следующим этапом является концентрирование полученного раствора. Показано, что эффективным методом упаривания водных растворов метилглиоксаля является тонкопленочное испарение в вакууме – в результате получается раствор с концентрацией основного вещества 30 мас.% и выше. Проведя упаривание в интервале температур от 50 до 100°С, выявлена зависимость степени потери метилглиоксаля от температуры упаривания. При увеличении температуры степень потери метилглиоксаля увеличивается, что связано с образованием низкотемпературного азеотропа.

В работе впервые представлена разработанная и оптимизированная методика хроматографического определения метилглиоксаля.

Благодарности

Авторы выражают благодарность профессору Водянкиной О.В. и зав. ЛКИ, к.х.н. Князеву А.С. за ценные обсуждения и замечания, м.н.с. Малаховой Н.В. за проведение хроматографических измерений.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по теме: «Разработка технологии синтеза 2-метилимидазола – сырья для производства фармацевтических субстанций с противоинфекционной активностью», ГК № 16.522.12.2004.

Цитируемая литература

[1] Moulds, L.V.; Riley, H.L., The polymerization of methylglyoxal, *J. Chem. Soc*., 621-626, **1938**.

[2] Moulds, L.V.; Riley, H.L., Selenium Dioxide, a New Oxidising Agent. Part I. Its Reaction with Aldehydes and Ketones, *J. Chem. Soc*., p. 1875-1883, **1932**.

Изучение водородгенерирующий твердотопливных композиций на основе амминборана

КайльН.Л. [1,2], Симагина В.И. [1], Комова О.В. [1], Одегова Г.В. [1], Нецкина О.В.[1], Озерова А.М. [1]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
[2]Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Niko_25@bk.ru

В связи с истощением природных ресурсов новые концепции энергии имеют большое значение для будущего индустриального общества. Альтернативой традиционным видам топлива может стать водород (H_2), продуктом сгорания (окисления) которого является только вода. Количество энергии, производимое при окислении H_2, выше, чем производит любой другой вид топлива (по массе). Кроме того, перспективность перехода на «водородную» энергетику связана с разработкой экологически безопасных топливных элементов (ТЭ), области применения которых год от года расширяются. Однако использование H_2 в качестве энергоносителя требует решения важной задачи, связанной с созданием компактной системы его хранения и генерации. В связи с этим, разработка различных способов получения и хранения H_2 находится в центре исследований на протяжении последних лет. Использование газообразного и жидкого H_2 в ТЭ неприемлемо, поскольку их транспортировка и хранение небезопасны и использование не отвечает массогабаритным требованиям и показателям гравиметрической и волюметрической плотности по водороду [1].

Решением данной проблемы может выступать амминборан (NH_3BH_3, АБ). Амминборан - это твердое кристаллическое вещество. Массовое содержание водорода составляет 19.5%. Кроме того, этот гидрид характеризуется высокой волюметрической плотностью по водороду: при стандартных условиях объем 1 кг водорода составляет 7 литров. Полностью водород из АБ может быть выделен при термолизе. Известно, что выделение двух молекул водорода происходит ступенчато, начинаясь в районе 100ºC и заканчиваясь около 200ºC. Выше 120ºC процесс выделения водорода осложняется нежелательной стадией образования высокотоксичных газовых продуктов. В настоящее время задачей исследователей является увеличение выхода водорода при температуре не выше 85°C, что позволяет существенно повысить чистоту выделяемого газа.

В данной работе методом термического анализа и ИК спектроскопии изучена стабильность NH_3BH_3 в композиции с неорганическими носителями различной химической природы (TiO_2 (анатаз), SiO_2, γ-Al_2O_3, цеолиты, углеродный материал «Сибунит»), а также исследованы кинетические закономерности выделения H_2 с целью поиска оптимального носителя, обеспечивающего высокую стабильность гидрида в композиции и контролируемый процесс выделения водорода при нагревании до 100°C.

Результаты исследования показали, что использование TiO_2 для приготовления водородгенерирующей композиции позволяет сохранить энергетическую емкость системы по водороду, при этом процесс термолиза NH_3BH_3 осуществляется при более низкой температуре. В присутствии TiO_2 наблюдается значительное сокращение длительности индукционного периода, характерного для термолиза NH_3BH_3 и связанного со стадиями его изомеризации в $[BH_2(NH_3)_2]BH_4$ и дальнейшего зародышеобразования. Это позволяет получать водород уже при 80°C. Отметим, что исходный АБ в аналогичных условиях не разлагается.

Изучение продуктов термолиза композиции $[NH_3BH_3 + TiO_2]$ методом ИК спектроскопии, наряду с формированием $[NH_2BH_2]_x$, выявило дополнительное образование B-O связей, что, по-видимому, свидетельствует о частичном протекании процесса гидролиза NH_3BH_3 под действием адсорбированной на TiO_2 воды.

Показано, что увеличение скорости и выхода H_2 при термолизе композиции $[NH_3BH_3 + TiO_2]$ наблюдается с увеличением содержания TiO_2 и количества адсорбированной воды на поверхности TiO_2, а также в присутствии в составе композиции катализаторов и инициаторов гидролиза NH_3BH_3 (H^+, Co_2B). Предположено, что наблюдаемые закономерности связаны с протеканием на начальном этапе нагревания экзотермичного процесса гидролиза амминборана. При этом выделяющееся тепло может быть использовано для преодоления активационного барьера в процессе термолиза АБ.

Благодарности
Авторы выражают благодарность Литвак Г.С. за проведение термического анализа и Пирютко Л.В. за предоставленные образцы цеолитов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-08-00541-а.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Симагина В.И., Нецкина О.В., Комова О.В., Гидридные материалы – компактная форма хранения водорода для портативных топливных элементов, *Альтернативная энергетика и экология*, №10, стр. 54-64, **2007**.

Никель-диоксид циркониевые катализаторы парциального окисления метана в синтез-газ

Косырева[1] К.А., Сидорова[1] О.И., Боронин[2] А.И., Стадниченко[2] А.И., Галанов[1] С.И.

[1] Томский государственный университет, 634050 Томск, просп. Ленина, 36
[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

galanov@xf.tsu.ru

Процесс парциального окисления метана, основного компонента природного газа, в синтез-газ привлекает повышенное внимание зарубежных и отечественных исследователей. Это связано с тем, что природный газ становится одним из основных энергоносителей на ближайшее 100-150 лет, постепенно заменяя нефть в производстве целого ряда полупродуктов нефтехимии. Синтез-газ – один из мостиков, связывающих химию метана и химию нефти. Кроме того, из всех известных способов получения синтез-газа наиболее перспективным считается окислительная конверсия метана. Это связано с тем, что состав синтез-газа, получаемого этим способом, более предпочтителен для его переработки в метанол или жидкие продукты по реакции Фишера-Тропша, а себестоимость получения синтез-газа парциальным окислением метана почти в 1,5 раза ниже его паровой или углекислотной конверсии. Основной причиной, сдерживающей практическое использование процесса окислительной конверсии метана, является отсутствие активных, стабильных, устойчивых к повышенным температурам и зауглероживанию недорогих катализаторов.

Исследования каталитических свойств никельсодержащих систем с содержанием Ni 15 мас.%, приготовленных с использованием различных носителей: Al_2O_3, MgO, MgO-Al_2O_3, ZrO_2, MgO- ZrO_2-Al_2O_3, - проводилось на проточной каталитической установке. При варьировании α – коэффициента избытка окислителя (кислорода) – для метана α = 0,25 стехиометрия компонентов в реакции окисления метана в CO и H_2, $\alpha>0{,}25$ сверхстехиометрия, избыток окислителя, $\alpha<0{,}25$ нестехиометрия, недостаток окислителя. Свежеприготовленные, восстановленные, и активированные образцы, отработавшие в реакционных смесях различной стехиометрии, охарактеризованы следующими физико-химическими методами: РФА, РФЭС, изучение морфологии поверхности катализаторов на различных стадиях формирования проводились на приборе «Tescan Vega 2 LMU», оборудованным детектором рентгеновского излучения с дисперсией по энергиям «Inca Energy X-act».

Изучение каталитических свойств образцов показало, что все каталитические системы активны при $\alpha>0{,}25$, при эксплуатации катализаторов в соотношении $\alpha\leq0{,}25$, на всех образцах, содержащих в своем составе оксид алюминия, наблюдаются процессы зауглероживания катализатора. Таким образом, Ni/ZrO_2 и Ni/MgO катализаторы, более перспективны для эксплуатации по сравнению алюмосодержащими. Это связано с тем, что в укрупненных реакторах, работающих в автотермическом режиме, возможны концентрационные и потоковые неоднородности по слою катализатора, что может менять местную стехиометрию смеси и приводить к частичному зауглероживанию катализатора с последующим распространением зауглероживания на весь слой, что может вызывать снижение производительности реактора или не стационарность в работе реактора в целом.

Специфика эксплуатации катализаторов в укрупненных реакторах связана с увеличением линейной скорости газовых потоков на порядок по сравнению с лабораторными, в связи, с чем предъявляются высокие требования к механической прочности катализаторов. Из перспективных каталитических систем Ni/ZrO_2 и Ni/MgO, только катализатор на основе диоксида циркония удовлетворяет этому требованию.

Для разделения влияния компонентов катализатора были синтезированы отдельно оксиды никеля и циркония, они были восстановлены и тестированы в реакции ПОМ. На диоксиде циркония происходит глубокое окисление метана, а на восстановленном оксиде никеля парциальное окисление метана до CO и водорода. Но при нестехиометрическом соотношении воздух/метан наблюдается повышенная селективность по водороду выше 100%, что свидетельствует о том, что на поверхности восстановленного оксида никеля протекает процесс разложения метана $CH_4 = C+2H_2$ с образованием углерода. На никель-циркониевой системе этого не наблюдается, это позволяет сделать предположение, что роль оксида циркония заключается не только в том, что он является матрицей для распределения активного компонента никеля, но также в том, что он препятствует процессам зауглероживания.

РФА анализ, проведенный для образцов на всех стадиях от прокаливания и до эксплуатации в смесях различной стехиометрии, показал, что сформированная изначально моноклинная фаза с примесью кубической формы не претерпевает фазовых превращений на всех этапах формирования катализатора и работы в окислительно-восстановительных смесях. Сформировавшаяся на стадии прокаливания фаза NiO частично переходит в металлический никель при восстановлении водородом при 500°C, полностью NiO переходит в металлический никель только при осуществлении реакции ПОМ. Данные РФА показывают, что эксплуатация катализатора Ni/ZrO_2 в реакционных смесях с различной стехиометрией и при температурах 800-850°C не приводит к изменению фазового состава систем. Исследования, проводимые на «Tescan Vega 2 LMU», показали высокую дисперсность и равномерность распределения никеля на поверхности диоксида циркония, для образца, эксплуатировавшегося при $\alpha<0{,}25$, ренгеноспектральный анализ показал наличие на поверхности образца содержание 100% циркония, но специфика экспериментов не позволила однозначно трактовать цирконий в виде металлического или в виде карбида. Для более однозначной идентификации образующихся поверхностных соединений был проведен цикл исследования с использованием РФЭС для Ni/ZrO_2 систем на различных этапах формирования и эксплуатации.

Исследовались Ni/ZrO_2 катализаторы: прокаленный образец №4, восстановленный в водороде образец №1, эксплуатировавшейся в смеси с $\alpha\geq0{,}25$ №2 (соотношение 2,6) и эксплуатировавшейся в смеси с $\alpha\leq 0{,}25$ №3.

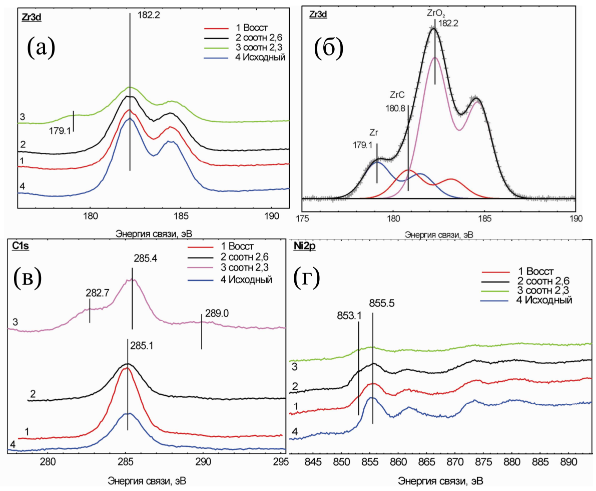


Рис. 1. РФЭ-спектры никель-циркониевых систем.

Из рисунка 1 видно, что во всех образцах кроме «№ 3 соотн.2,3», цирконий присутствует в одном состоянии – в составе ZrO_2 (рис. 1 а). Для образца №3 разложение на индивидуальные компоненты выявило три состояния циркония (б) – основное с $E_{св}$ = 182,2 эВ в составе ZrO_2, а также два дополнительных состояния с Есв = 179,1 эВ и $E_{св}$ = 1808 эВ. Одно из них, с $E_{св}$ = 179,1 эВ, может быть отнесено к металлическому цирконию, второе – с $E_{св}$ = 180,8 эВ – к цирконию в составе карбида циркония.

Анализ узких спектральных районов C1s углерода для всех образцов представлен на рисунке 1 (в). Из рисунка видно, что во всех образцах содержится углерод в виде аморфной грязи, характеризуемый пиком с $E_{св}$ = 285,1-285,4 эВ. Следует отметить, что для образца № 3 обнаружено дополнительное состояние углерода, имеющее низкую $E_{св}$ и формирующее, вероятно, под воздействием нестехиометрической реакционной смеси. В образце №3 наблюдается состояние углерода с $E_{св}$ = 282,7 эВ, что характерно для состояния углерода в карбиде металлов.

Узкие спектральные районы никеля исследованных образцов представлены на рисунке 1 (г). Для образцов 1, 2, 4 наблюдаемая энергия связи $E_{св}$ = 855, 5 эВ и сложная форма пика с сателлитными структурами наиболее близки к никелю в составе оксида никеля. В образцах 1, 2 и 3 также содержится никель в металлическом состоянии, характеризуемый $E_{св}$ = 853,1 эВ, никель в виде карбидов не обнаружен.

На основании проведенных исследований можно предположить следующую совокупность процессов, протекающих на поверхности каталитической системы Ni/ZrO_2 при эксплуатации в смесях различной стехиометрии: как известно рост углерода в различных формах происходит с участием активного металла, в нашем случае никеля через стадию образования карбида никеля. В случае системы никель на диоксиде циркония образующейся карбид никеля взаимодействует с оксидной подложкой с образованием металлического циркония или карбида циркония. Металлический Zr и ZrC при температурах 800-850°C неограниченно растворимы в диоксиде циркония, соответственно, продукты разложения Ni_3C в виде Zr и ZrC могут мигрировать в оксидной матрице и реокисляться до ZrO_2 на участках поверхности свободных от металлического никеля, что позволяет избежать процессов блокирования и деструкции активного компонента.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Использование процессов переэтерификации и каталитической гидродеоксигенации для переработки растительных масел в компоненты моторных топлив

Кукушкин Р. Г., Селищева С.А., Дундич В.О., Яковлев В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090 проспект Академика Лаврентьева, 5

roman@catalysis.ru

Рост потребления энергоресурсов,снижение разведанных запасов высококачественной «легкой» нефти, сложность освоения новых месторождений нефти и истощение старых, делают актуальным развитие технологий получения энергии из альтернативных и возобновляемых источников. По этой причине развитие методов получения биотоплив из растительной биомассы представляет большой интерес для исследований. В настоящее время из различных видов биомассы получают разнообразные видыбиотоплива, например, биодизель, био-этанол, био-водород, био-нефть и биогаз и др.

Биодизель представляет собой смесь сложных эфиров карбоновых кислот, получаемую переэтерификацией растительных масел метанолом или этанолом. На данный момент в процессе переэтерификации используют гомогенные катализаторы (NaOH, H_2SO_4 и др.), что создает ряд проблем таких, как сложности с отделением катализаторов и образование солей жирных кислот. Первая часть работы направлена на разработку новых стабильных катализаторов переэтерификации растительных масел. Гетерогенные катализаторы позволяют решить ряд проблем, возникающих при использовании гомогенных катализаторов в реакции переэтерификации. Большое внимание в литературе уделяется гетерогенным катализаторам переэтерификации основной природы с барием в качестве активного компонента. Однако в настоящий момент мало внимания уделяется проблемам дезактивации гетерогенных катализаторов и способам их переработки.

В рамках исследования процесса переэтерификации были проведены ресурсные испытания выбранного в результате скрининга катализатора переэтерификации – гексаалюмината бария ($BaAl_{12}O_{19}$). Было показано, что в ходе 50-ти часового цикла переэтерификации рапсового масла в присутствии $BaAl_{12}O_{19}$ конверсия рапсового масла стабильно снижалась со 100 до 76 %. Регенерация катализатора не привела к восстановлению активности, однако, при повторном 50-ти часовом испытании активность остаётся стабильной в ходе всего эксперимента. Методом РФЭС было показано, что во время первого цикла часть поверхностных слабосвязанных карбонатных форм бария удаляется с поверхности. Активность катализатора на последующем цикле обеспечивают формы бария, сильно связанные со структурой гексаалюмината.

Вторая часть работы направлена на разработку катализаторов гидродеоксигенации эфиров жирных кислот, с целью получения алканов. Использование процесса гидродеоксигенации позволяет расширить спектр использования растительных масел в качестве сырья для моторных топлив и получать топливо, обладающее более высокими эксплуатационными характеристиками.

Анализ литературных данных показал, что традиционными катализаторами гидродеоксигенации эфиров карбоновых кислот являются сульфидированные катализаторы процесса гидроочистки NiMo/γ-Al_2O_3 и CoMo/γ-Al_2O_3 [1]. Основной недостаток сульфидированных катализаторов в процессе гидродеоксигенации, связанный с низким исходным содержанием серы в смеси эфиров карбоновых кислот, быстрая дезактивация катализатора в условиях работы.Рядом авторов проводились эксперименты с использованием несульфидированных катализаторов, например, был описан эксперимент по гидродеоксигенации этилстеарата как модельного соединения в присутствии катализатора Pd/C [2]. Однако для процесса гидродеоксигенации были также предложены несульфидированные катализаторы с активным компонентом на основе более доступных металлов, таких как Ni [3].

На первом этапе исследования процесса гидродеоксигенации эфиров карбоновых кислот было показано, что протестированные катализаторы на основе никеля (Ni-Cu/Al_2O_3; Ni-Mo/Al_2O_3; Ni/Al_2O_3; Ni-Cu/CeO_2 и др.) продемонстрировали более высокую активность в целевой реакции, в сравнении с Pd/C. Введение в никелевый катализатор меди позволяет увеличить выход алканов и при этом уменьшить количество образующегося метана. Катализатор Ni-Cu/Al_2O_3 оказался менее активным и быстрее дезактивировался по сравнению с Ni-Mo/Al_2O_3.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Цитируемая литература

[1] Laurent, E., Delmon, B. // Appl.Catal. – **1994**. – V. 109. – N. 1. – P. 97-115.
[2] Kubickova, I., Snare, M., Eranen, K., Maki-Arvela, P., Murzin, D. // Catalysis Today. – **2005**. - V. 106. – N. 1-4. – P. 197–200.
[3] Yakovlev, V. A., Khromova, S. A., Sherstuyk, O.V., Dundich, V.O., Ermakov, D. Yu., Novopashina, V.M., Lebedev, M. Yu., Bulavchenko, O., Parmon, V. N. // Catalysis Today. – 2009. – V. 144. – P. 362 – 366.

Электрохимическое получение наноразмерных Pt/C катализаторов для низкотемпературных топливных элементов

Куриганова[1] А.Б., Леонтьев И.Н.[2], Смирнова Н.В.[1]

[1]Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), 346428 Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
[2]Южный Федеральный университет, 344090 Ростов-на-Дону, Зорге, 5

kuriganova_@mail.ru

Создание высокоактивных и стабильных каталитических наноматериалов во многом определяет прогресс в области разработки твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ). Наиболее эффективным катализатором электрохимических процессов в ТПТЭ является платина, нанесенная на поверхность различных углеродных носителей. Причем экономически целесообразным является использование наноразмерных частиц платины, что позволяет при относительно низком ее содержании (0,4-4 мг/см^2) получать высокую удельную поверхность катализатора (до 100 м^2/г Pt) [1].

Существующие сегодня методы синтеза наночастиц металлов и катализаторов на их основе, которые условно можно разбить на конденсационные и диспергационные, имеют как свои преимущества, так и свои недостатки. Однако, до сих пор не создано метода, который был бы технологически прост, экологически безопасен и позволял бы получать наночастицы с заданными структурными характеристиками.

В работе развит новый подход к синтезу наноразмерных Pt/C катализаторов, основанный на электрохимическом диспергировании платиновых электродов и одновременном осаждении образующихся наночастиц платины на углеродный носитель [2].

Синтез Pt/C катализаторов, которые в дальнейшем будут называться АС катализаторы (Alternating Current) осуществляли следующим образом: симметричные платиновые электроды помещали в электролизер с суспензией углеродного носителя (Vulkan XC-72) в растворе щелочи. На электроды подавали переменный импульсный ток частотой 50 Гц. Процесс вели при постоянном перемешивании и охлаждении суспензии до 40-45^{o}C. Под действием переменного тока происходило диспергирование электродов до наноразмерных частиц платины. Содержание металлической фазы в катализаторе регулировали продолжительностью синтеза и величиной плотности тока.

Комплексное исследование синтезированных катализаторов физико-химическими методами (РСА, СЭМ, ПЭМ, ПЭМВР) показало, что наночастицы платины в катализаторе имеют достаточно узкое распределение по размерам 6-8 нм, практически не агломерированы, преобладающая форма наночастиц Pt - куб и кристаллографическая ориентация Pt(100) (рисунок 1).

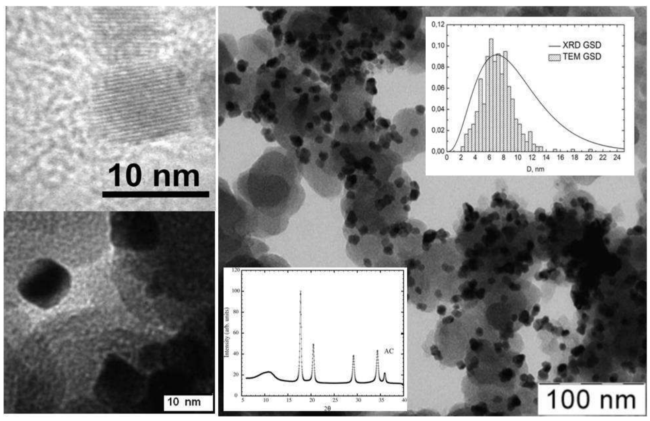


Рис. 1. Дифрактограмма, размерное распределение частиц платины и ПЭМ-изображения АС-катализатора

Одной из важнейших характеристик электрокатализаторов является их истинная электрохимически активная площадь (ЭАП) поверхности, для определения которой в работе использовались методы кулонометрии десорбции водорода и окислительной десорбции монооксида углерода. Удельная площадь поверхности синтезированного катализатора составляет ≈ 12 м^2/г.

Стабильность катализатора в процессе работы является одним из основных факторов, определяющих долговечность ТЭ. Условия, в которых работает ТЭ, способствуют деградации нанодисперсного катализатора за счет потери активной площади поверхности. В работе был использован метод ускоренной оценки стабильности катализатора в процессе циклирования в 0,5 М H_2SO_4 в интервале потенциалов E = 0,05-1,3 В со скоростью 1 В/с. После 10 000 циклов ЭАП АС-катализатора практически не изменилась, а ЭАП коммерческого катализатора Е-ТЕК понизилась на ~70% и приблизилась к величине ЭАП АС-катализатора (рисунок 2). Вероятно, высокая стойкость АС-катализатора к деградации, объясняется наличием в нем более крупных наночастиц платины (6-8 нм) и их равномерным размерным распределением.

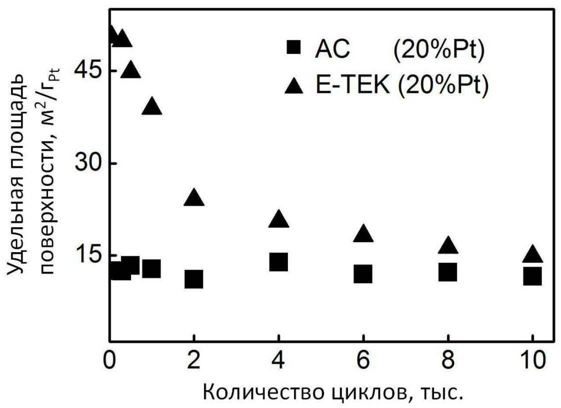


Рис. 2. Изменение удельной площади поверхности Pt/C катализаторов в процессе циклирования в 0,5М H_2SO_4 в интервале потенциалов 0,05-1,3В (о.в.э.).

Таблица 1. Характеристики МЭБ, в состав которых входили АС катализатор (20% Pt) и коммерческий катализатор Е-ТЕК (20% Pt). Система газов водород-воздух (В-В), водород-кислород (В-К).

Состав МЭБ		Система газов	T, °C	U, В	ЭДС, мВ	P, мВт/см^2
Катод	Анод					
АС	АС	В-В	24	0,398	980	100
АС	АС	В-К	24	0,418	1000	287
АС	АС	В-В	40	0,395	980	163
АС	АС	В-К	40	0,412	1000	378
АС	АС	В-В	60	0,438	980	212
АС	АС	В-К	60	0,388	1000	440
АС	ЕТЕК	В-В	24	0,350	1005	50
ЕТЕК	АС	В-В	24	0,400	1005	131
ЕТЕК	ЕТЕК	В-В	24	0,400	1025	225

Исследования синтезированных АС-катализаторов в составе активных слоев МЭБ проводили в измерительной ячейке с рабочей площадью 1 см^2 производства Electrochem®. В качестве как анодного, так и катодного катализаторов послужил АС-катализатор. Характеристики были получены методом циклической вольтамперометрии. С ростом температуры мощность МЭБ растет и при 60^{o}С достигает максимума 212 мВт/см^2.

Использование МЭБ на основе АС катализатора в системе газов водород-кислород позволило повысить мощность топливной ячейки более, чем в 2 раза. Максимальная мощность, наблюдаемая при комнатной температуре, составила 287 мВт/см^2, при нагревании до 60^{o}С значение мощности увеличилось до 440 мВт/см^2.

Кроме того, были проведены испытания АС-катализатора в составе несимметричных МЭБ (АС–Е-ТЕК). Установлено, что наибольшая мощность МЭБ наблюдалась, когда образец АС использовался в качестве катализатора анодного процесса. Мощность топливной ячейки в этом случае достигала 131 мВт/см^2 при температуре ячейки 24 ^{o}С. При использовании АС-катализатора на катоде МЭБ, мощность топливной ячейки была ниже. Результаты измерений характеристик МЭБ, в состав активных слоев которого входил АС-катализатор представлены в таблице 1.

Таким образом, разработан технологически простой способ получения Pt/C катализаторов, не предполагающий использование в процессе синтеза органических растворителей и стабилизаторов, позволяющий получать катализаторы, обладающие высокой стабильностью, эффективность работы которых в твердополимерных топливных элементах соизмерима с эффективностью коммерческого Pt/C катализатора.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК № 14.740.11.0371)

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Arico A.S., et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nature Materials*, vol. 4(5), pp. 366-377, **2005**.

[2] I. Leontyev, A. Kuriganova, Yu. Kudryavtsev, B. Dkhil, N. Smirnova, New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Applied Catalysis A: General*, vol. 431-432, pp. 120-125, **2012**.

Получение сополимера гликолевой и молочной кислот для медицины

Бабкина О.В., Кучина О.К.

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

labor12@rambler.ru

Материал на основе полимеров гликолевой или молочной кислоты, а также их сополимеров используют для изготовления различных рассасывающихся фиксирующих устройств, например, стержней, пластин, винтов, гвоздей, зажимов, фиксаторов и т.д., используемых для фиксации костных разломов, остеотомий, повреждений суставов или хрящевой ткани, а также в виде скоб, зажимов, скрепок, пластин, применяемых для фиксации поврежденных или оперированных мягких тканей, фасций и органов друг к другу. Получение полимеров и сополимеров происходит путем получения мономеров – гликолида (из гликолевой кислоты) и лактида (из молочной кислоты) и затем уже их сополимеризации в присутствии катализаторов и регуляторов молекулярной массы с получение сополимера полигликолидлактиа (PGLA). Рассматриваемые полимеры и сополимеры обладают способностью разлагаться нацело в организме человека, при этом срок разложения материала сильно зависит от состава – при увеличении содержания гликолида уменьшается срок разложения сополимера. При этом для использования в медицине полимеры и сополимеры на основе гликолевой и молочной кислот должны обладать высокой молекулярной массой и чистотой.

Существуют определенные требования к содержанию примесей катализатора и инициатора при получении сополимера PGLA. Допустимое содержание примесей в мономерном лактиде зависит от механизма полимеризации и используемого катализатора. В промышленности полимолочную кислоту получают полимеризацией с раскрытием цикла в объеме. Использование Sn (II) – катализаторов позволяет регулировать молекулярную массу, но только при отсутствии примесей (воды, ионов металлов, молочной кислоты и других кислот). Очистка сырого лактида обязательно необходима для получения полимера с молекулярной массой выше 80 000 Да и дальнейшего использования его при получении медицинских изделий.

При проведении полимеризации важно соотношение мономер/инициатор. Избыток инициатора дает короткие полимерные цепи, недостаток – высокомолекулярный полимер. Так как вода и молочная кислота в лактиде могут вызывать раскрытие цикла и инициировать полимеризацию, их содержание должно быть минимальным.

Исследования показали, что для получения сополимера PLGA с высокой молекулярной массой, мономеры должны соответствовать следующим требованиям:

-остаточная концентрация карбоксильных групп не более 10 -6 моль/г,

-содержание молочной кислоты в мономере не более 1мЭкв/кг,

-содержание воды менее 0,01 ppm,

-содержание мезо-формы в DL-лактиде менее 1 %,

-содержание тяжелых металлов не более 100 ppm.

Сополимер PLGA был синтезирован открытием цикла гликолида и DL-лактида и полимеризацией в массе. Полимеризация гликолида и DL-лактида (95/5) проведена в лабораторном вакуумном реакторе с якорной мешалкой Juchheim (объемом 2 л.) под давлением газообразного азота. В качестве катализатора использован октоат олова (0,02% от общей массы мономера), в качестве инициатора – лауриловый спирт (0,01% от общей массы мономера). Температура начала полимеризации 195°С, температура конца полимеризации - 215°С. Готовый сополимер выгружают давлением азота через специальный клапан в ледяную воду. Полученная полимерная жилка осушена и переработана в гранулы.

Проведены исследования процесса полимеризации, подобраны условия проведения полимеризации. Изучены термические, физико-химические свойства сополимера PLGA.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, Государственный контракт №16.522.11.2006.

Новый способ синтеза высокоэффективного Pt-NiO/C катализатора для топливных элементов

Леонтьева[1] Д.В., Леонтьев[2] И.Н., Смирнова[1] Н.В.

[1]Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, ул. Просвещения, 132
[2]Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Зорге, 5

da.leontyva@mail.ru

Топливные элементы, в которых в качестве топлива используется раствор метанола, являются перспективными источниками энергии. Платина традиционно используется в качестве катализатора электроокисления метанола. Однако платина подвержена отравлению одним из продуктов окисления метанола – CO. Для увеличения каталитической активности и устойчивости платиновых электродов к отравлению продуктами хемосорбции спирта используют ее сплавы с кислородадсорбирующими металлами (Ru, Sn, Ni). Применение оксидов этих металлов в катализаторах Pt-NiO/C обеспечивает такой же результат.

Существующие способы получения катализаторов Pt-NiO/C основаны на осаждении оксида никеля и наночастиц платины из растворов соответствующих прекурсоров [1, 2].

Нами был предложен способ получения Pt-NiO/C катализаторов, основанный на электрохимическом диспергировании металлов (Ni и Pt) в растворах щелочей под действием переменного импульсного тока.

В данных условиях на поверхности электродов, выполненных из никелевой фольги, в анодный полупериод происходит образование оксидов никеля, а в следующий за ним катодный полупериод происходит разряд протонов и выделение водорода, который способствует отрыву частиц от поверхности электрода. Результатом этих процессов является образование дисперсной фазы оксида никеля. Предварительное внесение в ячейку для синтеза высокодисперсного углерода (например, Vulcan XC-72) обеспечивает осаждение образующегося оксида никеля на его поверхность с образованием композита NiO/C [3], который в дальнейшем служит подложкой для наночастиц платины.

Платиновые электроды в щелочных растворах под действием переменного импульсного тока разрушаются с образованием суспензии нанодисперсного платинового порошка [4].

Получение электрокатализаторов Pt-NiO/C проводилось двумя способами. Первый способ заключался в одновременном электрохимическом диспергировании одного электрода из Ni фольги и одного электрода из Pt фольги в одной электрохимической ячейке. Таким способом был получен катализатор Pt-NiO/C(1). Второй способ состоял в последовательном электрохимическом диспергировании, сначала, двух электродов из Ni фольги, а затем на полученную подложку NiO/C, осаждались наночастицы платины, образующиеся при диспергировании двух электродов из Pt фольги. Таким способом был получен катализатор Pt-NiO/C(2).

После окончания синтеза суспензии катализаторов фильтровали. Осадок промывали бидистиллированной водой и высушивали при температуре 80°C в течение 2 часов.

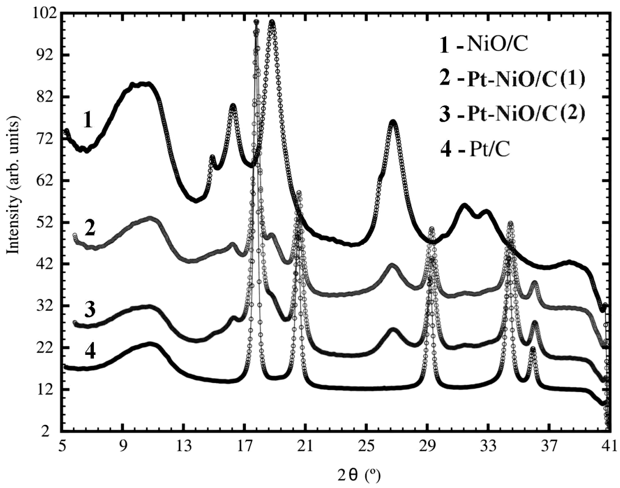


Рис. 1. Рентгенограммы синтезированных порошков: NiO/C – диспергирование Ni фольги; Pt/C – диспергирование Pt фольги; Pt-NiO/C(1) – одновременное диспергирование Ni и Pt фольги; Pt-NiO/C(2) – последовательное диспергирование Ni и Pt фольги.

Анализ рентгенограмм полученных катализаторов (Рис. 1) свидетельствует о том, что в результате синтеза образуются как кристаллиты β–NiO размером 7,7 нм (Fm3m, a = 4,195A), так и наночастицы платины размером 10 нм (Fm3m, a = 3,919 A). Кристаллиты оксида никеля агломерированы в тонкие пластины со средним размером 500-700 нм, что приводит к увеличению площади активной поверхности материала. Пластины равномерно распределены по поверхности углеродного носителя.

Присутствие оксида никеля в катализаторе Pt-NiO/C(2) препятствует агрегации частиц платины и способствует ее более равномерному распределению. Однако, в катализаторе Pt-NiO/C(1), образующиеся наночастицы платины, в силу особенностей технологического процесса, располагаются не только на поверхности оксида и углеродного носителя, но и инкапсулируются в толщу оксидных пластин (Рис. 2), что препятствует прохождению реакции окисления спирта на поверхности платины.

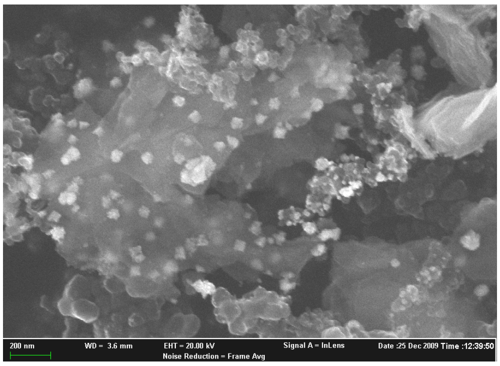


Рис. 2. СЭМ-изображение катализатора Pt-NiO/C(1).

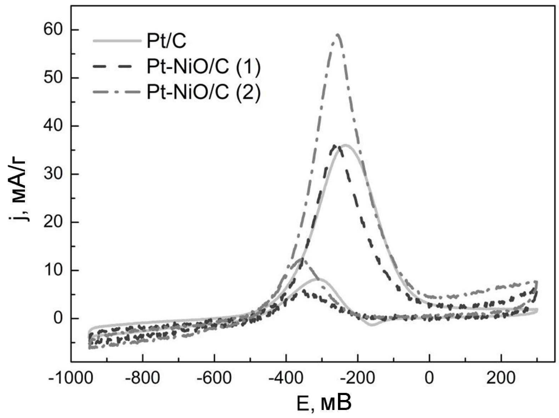


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, синтезированных катализаторов в 1M растворе NaOH, содержащем 1M раствор метанола. Скорость развертки потенциала 5 mV/s. Pt/C – диспергирование Pt фольги; Pt-NiO/C(1) – одновременное диспергирование Pt и Ni фольги; Pt-NiO/C(2) – последовательное диспергирование Pt и Ni фольги.

Были проведены исследования электрокаталитической активности полученных катализаторов в реакции окисления метанола. Исследования проводились в стандартной трехэлектродной ячейке. Потенциалы приведены относительно х.с. электрода сравнения (Рис. 3).

Окисление метанола на обоих Pt-NiO/C катализаторах начинается при более низких потенциалах, чем на катализаторе Pt/C, полученном аналогичным способом электрохимического диспергирования [5], что свидетельствует об устойчивости Pt-NiO/C катализатора к отравлению продуктами хемосорбции метанола.

Электрокаталитическая активность катализатора Pt-NiO/C(2) в реакции окисления метанола в щелочном растворе выше, чем на Pt/C и Pt-NiO/C(1). Эти данные подтверждают предположение, сделанное на основании микрофотографий (Рис. 2), о том, что при одновременном диспергировании Ni и Pt электродов происходит инкапсуляция частиц платины в пластины оксида никеля.

Таким образом, нами было предложено 2 способа получения электрокатализаторов окисления спирта, основанные на электрохимическом диспергировании Ni и Pt фольги в растворах гидроксидов под действием импульсного тока переменной полярности. Очевидно, что присутствие NiO в составе катализатора Pt-NiO/C(2), значительно увеличивает его электрокаталитическую активность и устойчивости к отравлению продуктами хемосорбции спирта.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (ГК 14.740.11.0371).

Цитируемая литература

[1] Dong Baek Kim, Hee-Joon Chun, Yoon Kyung Lee, Heock-Hoi Kwon, Ho-In Lee, Preparation of Pt/NiO-C electrocatalyst and heat-treatment effect on its electrocatalytic performance for methanol oxidation, *International journal of hydrogen energy*, v.35, pp.313-320, **2010**.

[2] Pei Kang Shen, Changwei Xu, Rong Zeng, and Yingliang Liu, Electro-oxidation of Methanol on NiO-Promoted Pt/C and Pd/C Catalysts, *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 9, № 2, A39-A42, **2006**.

[3] Смирнова Д.В., Леонтьева Д.В., Куриганова А.Б. Способ получения композиционного NiO/C материала. Патент РФ №2449426, Б.И. №12, **2012**.

[4] Кудрявцев Ю.Д., Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Способ получения коллоидных растворов платины, Патент РФ №2424051, Бюл. №20, **2011**.

[5] Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhil B., Smirnova N., New life of a forgotten method: Electrochemical route toward highly efficient Pt/C catalysts for low-temperature fuel cells, *Applied Catalysis A: General*, vol. 431-432, pp. 120-125, **2012**.

Восстановление – реокисление марганецсодержащих каталитических систем окислительной димеризации метана в периодическом режиме

Литвак Е.А., Галанов С.И., Сидорова О.И.
Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: galanov@xf.tsu.ru

Проведение реакции окислительной димеризации метана (ОДМ) в отсутствие газофазного кислорода за счёт кислорода кристаллической решётки катализатора, осуществляемое при раздельной подаче метана (цикл наработки этана и этилена) с последующей подачей кислорода (регенерация восстановленного катализатора), позволяет снизить долю процессов гомогенного окисления продуктов реакции в CO_x, протекающих с участием кислорода газовой фазы [1]. Основные требования, предъявляемые к катализаторам: многофункциональность и достаточная стабильность в условиях реакции. Катализатор должен эффективно активировать метан, не препятствовать димеризации промежуточных углеводородных фрагментов и быть легко регенерируемым [2]. Эффективность процесса (совокупность высокой конверсии метана и селективности по этилену) при этом будет зависеть от свойств поверхностного и решёточного кислорода катализатора. В случае реализации процесса ОДМ в периодическом режиме стадии восстановления – реокисления катализатора разделены по времени, и в реакции окисления углеводородов участвует помимо поверхностного кислорода, кислород кристаллической решетки катализатора (объемный), диффундирующий во время проведения реакции к поверхности катализатора.

Для катализаторов корочкового типа, нанесенных на диоксид кремния, эффективная энергия активации превращения метана зависит от содержания промотора, для образцов с содержанием Na_2SiO_3 – 5.0, 7.5 и 10.0% $E_{акт.}$ составляет 160, 220 и 230 кДж/моль, соответственно, и кинетическое уравнение реакции ОДМ:

$$W(CH_4)=k\cdot C_{CH4}\cdot Os^{0.4},$$

Эффективные коэффициенты диффузии кислорода для всех систем составляет $1.2\text{-}1.25\cdot10^{-3}$ c^{-1}, увеличение содержания промотора в катализаторе способствует росту $E_{акт.}$ диффузии кислорода с 134 до 215 кДж/моль. $E_{акт.}$ реокисления контактов изменяется незначительно от количества внесенного промотора и составляет 75 кДж/моль.

Для массивных марганец содержащих каталитических систем, промотированных фосфатом лития, методом РФА установлено содержание наряду с оксидами марганца, фазы $LiMn_2O_4$ и $LiMnO_2$, а также фосфата (Li_3PO_4), пирофосфата лития ($Li_4P_2O_7$), доля которых в катализаторах растёт по мере увеличения содержания промотирующей добавки. Окислительные свойства Mn-содержащих катализаторов исследованы импульсным методом. Для всех исследованных Mn-систем наблюдается общая закономерность: снижение скорости превращения метана (W_{CH_4}) и скоростей образования продуктов реакции от числа импульсов за счет уменьшения количества кислорода катализатора, участвующего в окислении метана. MnO_x характеризуется наибольшими, относительно промотированных образцов, значениями скоростей превращения метана и образования CO_2 в первых пяти импульсах; при увеличении числа импульсов до 10 происходит резкое снижение W_{CH_4} и W_{CO_2} при некотором увеличении W_{C_2}. Наблюдаемая зависимость изменения скоростей на непромотированном MnO_x обусловлена участием в окислении метана и удалением, в первую очередь, сверхстехиометрического кислорода (слабосвязанных форм кислорода поверхности), взаимодействие которых с метаном приводит к образованию CO_2. С увеличением количества промотирующей добавки происходит уменьшение средней скорости превращения метана и увеличение скорости образования C_2-углеводородов в ряду:

$$1\%Li_3PO_4 > 36\%Li_3PO_4 \geq 6\%Li_3PO_4 > 18\%Li_3PO_4 > 24\%Li_3PO_4$$

Анализ полученной зависимости показывает, что подобное снижение W_{CH_4} связано с уменьшением содержания оксидов марганца за счёт образования фаз $LiMn_2O_4$ и $LiMnO_2$. При проведении неизотермического окисления (ТПО) предварительно восстановленных метаном Mn-содержащих катализаторов наблюдается поглощение кислорода в температурном интервале 200-840°C, а в интервале 840-900°C - выделение кислорода (Рис. 1). Форма пика поглощения кислорода зависит как от содержания промотора, так и от количества циклов окисления-восстановления катализатора. Величина пика выделения кислорода зависит от содержания промотора и обратно пропорциональна его количеству. При увеличении количества вводимого фосфата лития происходит усложнение формы пика поглощения и сдвиг в низкотемпературную область, что может являться следствием неоднородности энергетических форм кислорода поверхности катализаторов.

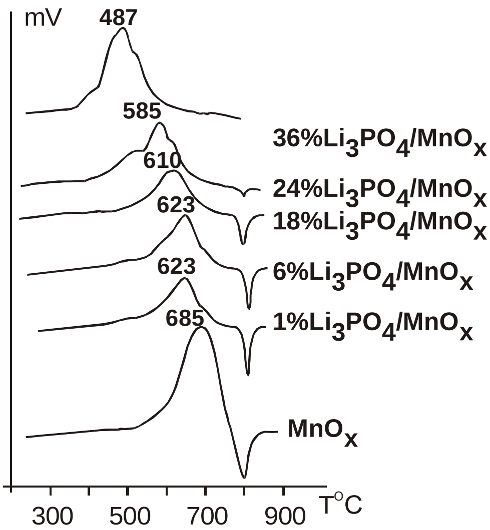


Рис. 1. Спектры термопрограмированного окисления Mn – содержащих катализаторов. Скорость нагрева 20 град/мин.

Кинетические параметры процесса ТПО исследованных катализаторов представлены в таблице 1.

Для индивидуального оксида марганца лимитирующей стадией реокисления кислородом газовой фазы является окисление восстановленной поверхности, что лимитируется скоростью доставки из потока к поверхности и, очевидно, происходит переход реакции в режим внешней диффузии, о чём свидетельствует невысокая наблюдаемая энергия активации и порядок, близкий 1. По мере увеличения содержания промотора в катализаторе возрастает кажущейся порядок и энергия активации реокисления катализатора, при сдвиге максимумов поглощения кислорода в низкотемпературную область. В этом случае можно предположить, что с ростом содержания промотора большую роль уже начинают играть процессы диффузии кислорода с поверхности в объем гранулы.

Таблица. Кинетические характеристики взаимодействия кислорода с поверхностью Mn-содержащих катализаторов.

Катализатор	Количество кислорода, 10^6 моль О/ г катализатора		Кинетические параметры ТПО		
	в импульсном режиме	ТПО	T max, °C	n	E_A, кДж/моль
MnO_x	1539.3	1075.9	685	1.2	31
$1\%Li_3PO_4/MnO_x$	118.5	110.4	623	1.4	65
$6\%Li_3PO_4/MnO_x$	22.3	20.4	623	1.5	63
$18\%Li_3PO_4/MnO_x$	42.3	37.3	610	2.1	78
$24\%Li_3PO_4/MnO_x$	19.0	18.5	585	2.4	105
$36\%Li_3PO_4/MnO_x$	38.5	43.2	487	2.6	140

Таким образом, для реакции ОДМ в периодическом режиме роль промотора заключается не только изменением морфологии поверхности катализатора и окислительных свойств поверхности контактов; важную роль играет подвижность объемного кислорода, и скорость реокисления поверхности катализатора.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

Каталитическая конверсия целлюлозы в полиолы с использованием Ru-содержащего полимерного катализатора

Манаенков О.В., Макеева О.Ю., Филатова А.Е., Цуркан И.И., Цуркан Г.Г., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет, Тверь, наб. Аф. Никитина, 22

ovman@yandex.ru, makeeva_o@mail.ru, afilatowa@mail.ru

Целлюлоза – одна из наиболее распространённых органических структур в природе. По некоторым оценкам, ежегодно синтезируется 10^{11} – 10^{12} тонн целлюлозы [1]. Таким образом, как сырьё целлюлоза характеризуется возобновляемостью и доступностью. Источниками её, помимо древесины и специальных культур растений (хлопчатник, мискантус китайский и др.), могут быть отходы деревообрабатывающих предприятий, продукты переработки макулатуры и т.п., что, в свою очередь, может решить некоторые задачи экологического характера. В настоящее время в качестве катализаторов гидролиза целлюлозы используются минеральные кислоты и ферменты. Использование первых осложнено их коррозионными свойствами, необходимостью утилизации и сложностью отделения от целевого продукта. Высокая цена и невозможность регенерации после окончания процесса ограничивают применение ферментных систем. Имеются данные об использовании в качестве катализаторов гидролиза твёрдых кислот. Однако следствием является низкая эффективность процесса, связанная с межфазными взаимодействиями [2].

В данной работе гидролиз целлюлозы осуществлялся в горячей (> 200ºС) воде под давлением (*hot-compressed water - HCW*). Такая вода является эффективной средой для проведения процесса гидролиза, поскольку содержание H^+ и OH^- в ней гораздо выше, чем в воде при нормальных условиях - гидролиз целлюлозы до глюкозы происходит под воздействием *in situ* образующихся ионов H^+. Таким образом, отпадает необходимость использования минеральных кислот. Кроме того, высокая температура процесса сокращает время гидролиза целлюлозы с нескольких часов до нескольких минут. Ещё одним преимуществом такой среды является увеличение растворимости газов, что, в свою очередь, способствует диффузии водорода из газовой фазы к поверхности катализатора, ускоряя, таким образом, каталитический процесс гидрогенолиза продуктов распада целлюлозы.

В результате гидролиза целлюлозы образуются олигосахариды и глюкоза, которая под давлением водорода > 2 МПа в присутствии катализатора подвергается гидрогенолизу с образованием гекситолов (сорбита и маннита) и других полиолов. Наиболее эффективными в этом процессе являются катализаторы на основе Ru, которые широко используются для гидрирования моносахаридов, дисахаридов, крахмала и целлюлозы. При этом большое значение имеет тип носителя. Согласно литературным данным, в процессах каталитической конверсии целлюлозы в качестве носителя для стабилизации наночастиц Ru наиболее часто используют активированный уголь (Ru/AC), который дёшев, но обеспечивает сравнительно невысокий выход гекситолов. Перспективными носителями являются углеродные нанотрубки (Ru/CNT) и нановолокна (Ru/CNF), однако данные виды носителей достаточно дороги и пока не могут применяться в промышленных масштабах. Таким образом, вопрос об оптимальном носителе для Ru в процессах каталитической конверсии целлюлозы пока остаётся открытым [3].

Основными продуктами каталитической конверсии целлюлозы являются шестиатомные спирты – сорбитол (преимущественно) и маннитол. Оба вещества востребованы промышленностью. В частности, сорбитол незаменим в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности. Он используется в качестве заменителя сахара для больных сахарным диабетом, а также является исходным субстратом в синтезе витамина С.

Второстепенными продуктами конверсии целлюлозы являются 1,4-сорбитан, ксилитол, эритритол и низшие полиолы (глицерин, пропиленгликоль и т.д.). Получаемый в конечном итоге водный раствор этих спиртов может быть напрямую конвертирован в синтез-газ и водород. Следовательно, процесс каталитической конверсии целлюлозы может быть совмещён, например, с процессами Фишера-Тропша, оксосинтеза, производства метанола и т.п.

Данная работа посвящена исследованию процесса конверсии целлюлозы в горячей воде под давлением с использованием нового типа Ru-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы - сверхсшитого полистирола (СПС) – MN 270 (без наличия функциональных групп). Данный катализатор проявляет высокую активность и селективность в процессе гидрирования D-глюкозы до D-сорбита; обладает развитой удельной поверхностью (Рис. 1), а наночастицы активной фазы монодисперсны и имеют средний диаметр 1.4 ± 0.3 нм [4].

Катализатор готовили следующим образом. СПС MN 270 пропитывали по влагоемкости раствором расчетного количества гидроксихлорида рутения (IV) в комплексном растворителе тетрагидрофуран + метанол + вода, высушивали и обрабатывали растворами NaOH и H_2O_2. Восстанавливали катализатор газообразным H_2 при средней температуре 300ºС, остужали в атмосфере газообразного азота и хранили на воздухе.

Процесс конверсии целлюлозы проводился в стальном реакторе (50 $см^3$) с пропеллерной мешалкой (Parr Instrument, USA) при температуре > 200ºС и давлении водорода > 40 атм. Анализ продуктов конверсии проводился методом ВЭЖХ.

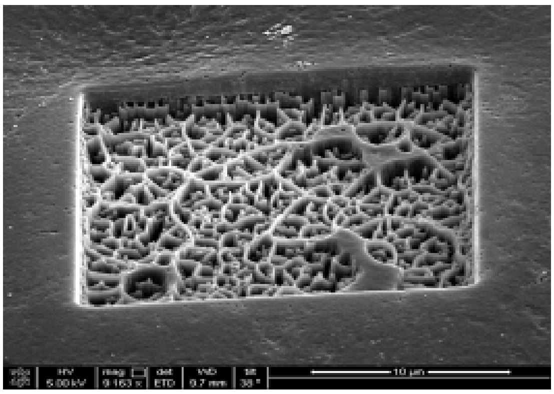


Рис. 1. Изображение внутренней структуры СПС MN 270.

В ходе исследования было изучено влияние на процесс конверсии таких параметров, как температура, давление водорода (Рис. 2), процентное содержание Ru (Рис. 3), время процесса, объём воды, режим перемешивания, соотношение субстрат/катализатор и др.

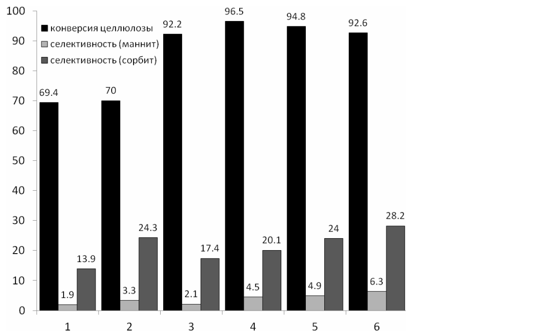


Рис. 2. Зависимость конверсии целлюлозы и селективности от давления водорода: 1 – 40 атм; 2 – 60 атм; 3 – 80 атм; 4 – 100 атм; 5 – 120 атм; 6 – 140 атм. T = 245ºC, время процесса – 5 минут, перемешивание 600 об./мин, катализатор Ru/СПС MN 270, 3 %.

Максимальная селективность по сорбитолу (31,1%) была получена при следующих условиях: температура 245ºC, давление водорода 60 атм., скорость перемешивания 600 об./мин., время процесса 5 минут, катализатор Ru/СПС MN 270, Ru 1,0%. Конверсия целлюлозы при этом составила 84,3%.

Таким образом, в результате проведённых исследований было показано, что процесс каталитической конверсии целлюлозы в горячей воде под давлением с использованием Ru-содержащего катализатора на основе СПС является перспективным способом получения сырья, востребованного химической промышленностью.

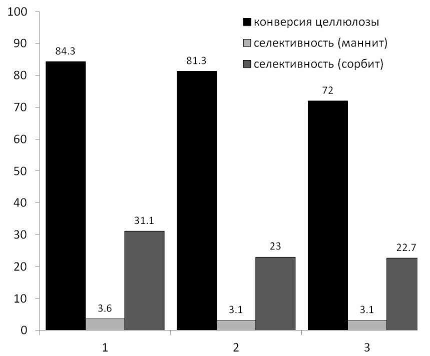


Рис. 3. Зависимость конверсии целлюлозы и селективности от процентного содержания Ru (Ru/СПС MN 270): 1 – 1,0%; 2 – 2,0%; 3 – 3,0%. T = 245ºC, время процесса – 5 минут, перемешивание 600 об./мин, давление водорода 60 атм.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры биотехнологии и химии ТвГТУ за ценные обсуждения, замечания и помощь в проведении исследований.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Krassig H A. Cellulose: Structure, Accessibility, and Reactivity. - Yverdon: Gordon and Breach Science Publishers, 26. **1993**.
[2] Luo C., Wang S., Liu H. Cellulose Conversion into Polyols Catalyzed by Reversibly Formed Acids and Supported Ruthenium Clusters in Hot Water. // Angew. Chem. Int. Ed. – No. 46. – P. 7636-7639. **2007**.
[3] Yang P., Kobayashi H., Fukuoka A. Recent Developments in the Catalytic Conversion of Cellulose into Valuable Chemicals. // Chinese Journal of Catalysis. – V. 32 – No. 5. – P. 716-722. **2011**.
[4] Grigor’ev M., Sulman E., Matveeva V., Doluda V., Nikoshvili L., Bykov A., Demidenko G., Bronstein L. Preparation of the polymer-stabilized and supported nanostructured catalysts // Proceedings of the 10th International Symposium “Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts”, Louvain-la-Neuve, Belgium, - P. 153-160. **2010**.

Синтез и исследование наноструктурированных фотокатализаторов $Zn_{0,95}M_{0,05}O$ (M – Fe, Co, Ni, Mn, Cu)

Мелкозерова М.А., Гырдасова О.И., Красильников В.Н., Шалаева Е.В., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Заболоцкая Е.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

melkozerova@yandex.ru

Оксид цинка ZnO находит широкое применение в самых разнообразных областях современной техники. Одним из перспективных направлений практического приложения этого материала является создание на его основе катализаторов фотохимического окисления органических веществ. Активная работа ведется над расширением спектрального диапазона каталитического действия этого соединения из свойственной ему ультрафиолетовой области в видимую. В настоящей работе представлены результаты исследования каталитических свойств нанодисперсных порошков допированного d-элементами ZnO с трубчатой формой частиц.

Образцы $Zn_{0,95}M_{0,05}O$ (M = Fe, Co, Ni, Mn, Cu) получали путем термического разложения выделенных в сольвотремальных условиях формиатогликолятов $Zn_{0,95}M_{0,05}(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$. Методика синтеза формиатогликолятов $Zn_{0,95}M_{0,05}(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ подробно изложена в [1, 2]. Термолиз прекурсоров с целью получения вюртцитной фазы проводили на воздухе при 500°C.

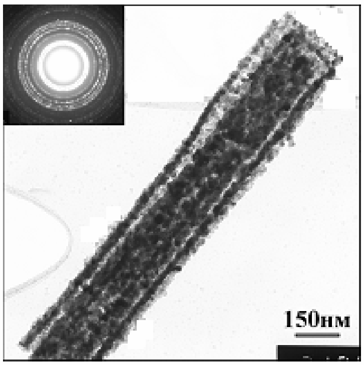


Рис. 1. Светлопольное электронно-микроскопическое изображение и микродифракционная картина трубчатого квазиоднономера ZnO.

Рентгенограммы продуктов термолиза $Zn_{0,95}M_{0,05}(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{1/2}$ соответствуют фазе ZnO со структурой вюртцита. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии показано, что превращение формиатогликолятов в вюртцит протекает с сохранением внешней формы частиц предшественника. Частицы порошков $Zn_{0,95}M_{0,05}O$ и недопированного ZnO представляют собой трубчатые образования с поликристаллической микроструктурой (Рис. 1). Размеры индивидуальных кристаллитов варьируются в интервале 5-20 нм.

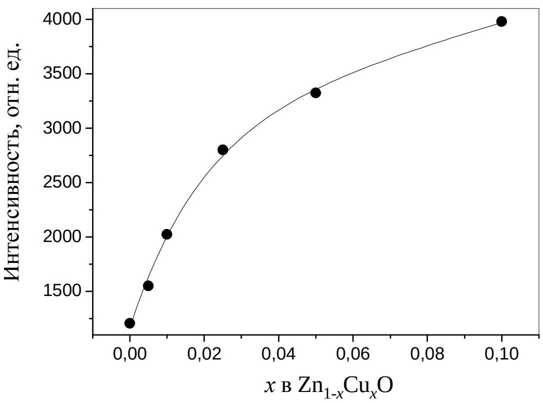


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии ЭПР с g = 2.002 от содержания меди в твердых растворах $Zn_{1-x}Cu_xO$.

Методом электронного парамагнитного резонанса установлено, что полученные образцы характеризуются высокой степенью дефектности в анионной подрешетке. На спектрах ЭПР недопированного ZnO, а также $Zn_{0.95}M_{0.05}O$ (M = Co, Ni, Cu), при комнатной температуре обнаружена узкая (ΔH = 4.5 Гс) симметричная линия с g-фактором 2,002, отнесенная к кислородным вакансиям V_O^+ [3]. Показано, что степень собственной дефектности ZnO существенно зависит от условий разложения прекурсоров и последующей термообработки. На примере медьсодержащих твердых растворов $Zn_{1-x}Cu_xO$ ($0 \leq x \leq 0,1$) исследовано влияние изовалентного замещения в катионной подрешетке на дефектность в анионной. Установлено, что с увеличением содержания меди в $Zn_{1-x}Cu_xO$ количество кислородных вакансий V_O^+ возрастает (Рис. 2). Увеличение концентрации этих дефектов по мере повышения степени замещения цинка на медь обусловлено изменениями электронного строения вюртцита, вызываемыми присутствием в структуре примесных атомов.

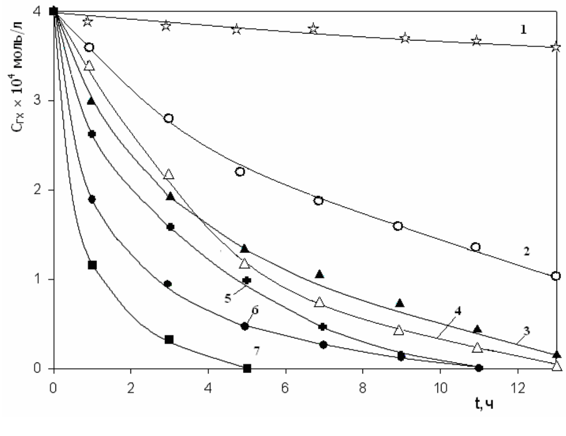


Рис. 3. Кинетические зависимости окисления гидрохинона при УФ облучении в отсутствие катализатора (1), в присутствие ZnO (2), $Zn_{0.095}Ni_{0.05}O$ (3), $Zn_{0.095}Co_{0.05}O$ (4), $Zn_{0.095}Mn_{0.05}O$ (5), $Zn_{0.095}Fe_{0.05}O$ (6), $Zn_{0.095}Cu_{0.05}O$ (7).

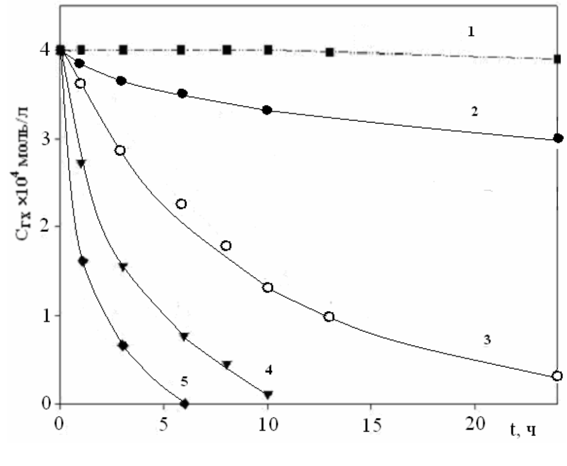


Рис. 4. Кинетические зависимости окисления гидрохинона в отсутствие катализатора (1), в присутствие ZnO при УФ облучении (3), в присутствие $Zn_{0.095}Cu_{0.05}O$: 2 – в темноте, 4 – при облучении синим светом, 5 – при УФ облучении.

Каталитические свойства полученных образцов исследовали на примере реакции окисления гидрохинона в водной среде. Показано, что внедрение в структуру ZnO допирующих добавок существенно повышает его фотохимическую активность в видимой и УФ областях спектра (Рис. 3 и 4).

Из рисунка 3 видно, что наиболее активным в реакции окисления гидрохинона в ряду $Zn_{0,95}M_{0,05}O$ (M = Fe, Co, Ni, Mn, Cu) является оксид цинка, допированный медью. Обнаружено также, что данный образец каталитически активен даже в отсутствие возбуждения (Рис. 4-2).

Таким образом, с использованием прекурсорной технологии осуществлен синтез наноструктурированных порошков $Zn_{0,95}M_{0,05}O$ (Fe, Co, Ni, Mn, Cu) с трубчатой формой частиц. Методом ЭПР установлена их дефектная структура. Показано, что допированный ZnO проявляет высокую каталитическую активность в реакции окисления гидрохинона в водной среде не только при облучении в УФ и видимом диапазонах спектра, но и в отсутствие внешнего возбуждения.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проектов Президиума РАН 12-И-3-1008, 12-И-3-1009, М-4-М и проекта РФФИ 12-03-00453.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Бамбуров В.Г., Синтез и фотокаталитические характеристики высокодисперсного оксида цинка, допированного железом, *Доклады Академии Наук*, т. 437, стр. 496-498, **2011**.

[2] Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю., Синтез и фотокаталитические свойства низкоразмерного допированного кобальтом оксида цинка с различной формой частиц, *Журнал неорганической химии*, т. 56, стр. 179-186, **2011**.

[3] Janotti A., Van de Walle C.G., Native point defects in ZnO, *Physical Review B*, vol. 76, pp. 165202-165224, **2007**.

Разработка фотокатализатора на основе нанотрубчатых пленок TiO_2, активного в видимой области спектра

Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125480 Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

smallevil.666@mail.ru

Наиболее часто используемым фотокатализатором является диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности. Однако фотокатализ с использованием диоксида титана имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0-3,2 эВ; поглощение света диоксидом титана происходит в УФ-области спектра. На долю УФ приходиться только 4% солнечного излучения, в то время как на видимую часть спектра приходится приблизительно 43% [1]. Таким образом, создание систем, способных проводить фотокаталитическое окисление под действием видимого света является актуальной задачей современного фотокатализа.

Целью настоящей работы является разработка покрытия на основе диоксида титана, активного в видимой области солнечного спектра.

В рамках данной работы был осуществлён синтез пористых пленок TiO_2 методом анодного окисления металлических пластинок титана (Рис.1). Такие пленки состоят из нанотрубок TiO_2, ориентированных параллельно друг другу и перпендикулярно металлической пластинке, параметрами которых можно управлять, изменяя условия окисления.

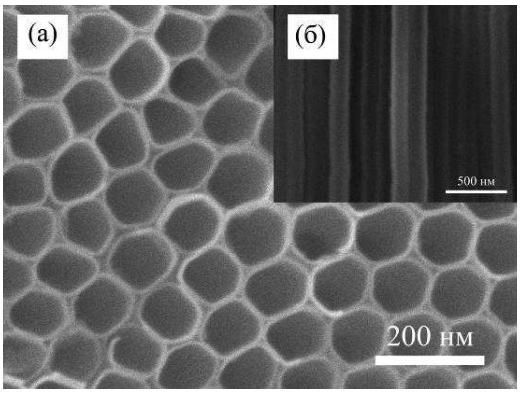


Рис. 1. Микрофотография пленки анодного оксида титана: верх пленки (а); скол пленки (б).

Одним из подходов, используемых для изменения оптических свойств TiO_2, является допирование оксида титана, а наиболее перспективной допирующей добавкой, которая может занимать анионные позиции, является азот [2]. По данным РФА, исходный анодный оксид титана является рентгеноаморфным, такой TiO_2 не обладает фотокаталитической активностью. Таким образом, в соответствии с данными термического и рентгенофазового анализа, кристаллизация в структуру анатаза, которая сохраняется вплоть до 915°С, начинается при 300-310°С. Для кристаллизации, аморфные пленки TiO_2 отжигали при температурах 400, 500 и 600°С в токе кислорода, а для допирования азотом - в токе воздуха и азота. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и инфракрасной спектроскопии (ИК) после отжига оксида титана в атмосфере воздуха и азота происходит частичное восстановление титана и встраивание азота в кристаллическую решетку TiO_2 в позиции кислорода, что согласуется с литературными данными [2].

Оптические свойства нанотрубчатых пленок TiO_2 были исследованы методом спектроскопии диффузного отражения в УФ и видимой области на спектрометре Ocean Optics QE65000. На рисунке 2 представлены спектры диффузного отражения для образцов, кристаллизованных при различных условиях.

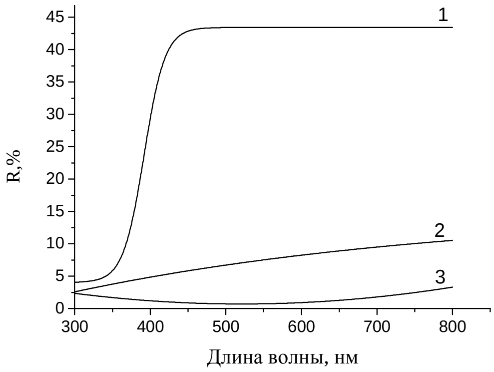


Рис. 2. Спектры диффузного отражения пленок TiO_2, кристаллизованных при разных условиях: 1 - в токе O_2, 2 - в токе воздуха, 3 - в токе N_2.

На спектрах диффузного отражения (Рис. 2) обнаруживается более сильное поглощение в видимой части спектра у образцов, кристаллизованных в токе азота и воздуха, что обусловлено встраиванием азота в кристаллическую структуру диоксида титана [3]. В этом случае поглощение возрастает с увеличением температуры отжига. Таким образом, можно сделать вывод, что допирование диоксида титана азотом способствует сдвигу края спектра поглощения TiO_2 в видимую часть излучения, что позволяет использовать солнечный свет для фотокатализа.

С полученными материалами были проведены предварительные исследования на фотокаталитическую активность в реакции окисления красителя метиленового голубого (МГ). В экспериментах нанотрубчатые пленки TiO_2 показали высокую активность. Концентрацию МГ определяли с помощью спектрофотометра SPEKOL 1500. Источник излучения – ртутная лампа (Ultra Vitalux 300 Вт). На рис.3 показана кинетика фотокаталитического окисления МГ на нанотрубчатых пленках TiO_2, кристаллизованных при различных условиях.

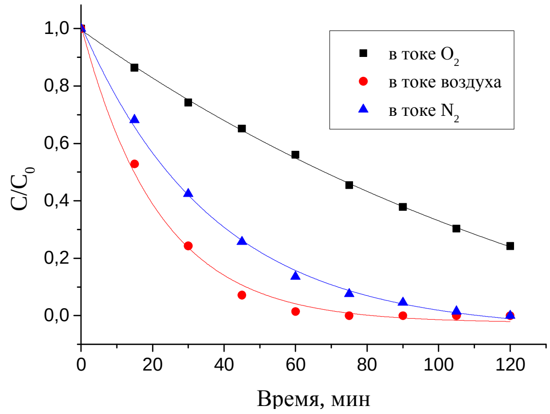


Рис. 3. Кинетика фотокаталитического окисления МГ на анодных пленках TiO_2, кристаллизованных при 400°С в различных по составу атмосферах.

Как оказалось, температура кристаллизации в атмосфере кислорода не оказывает влияния на активность катализатора, а в среде воздуха и азота увеличение температуры отжига приводит к понижению фотоактивности катализатора. Данный факт можно объяснить тем, что при более высоких температурах азот значительно восстанавливает титан и в существенном количестве встраивается в кристаллическую решетку TiO_2, что снижает фотоактивность. Таким образом, можно сделать вывод, что допирование диоксида титана азотом увеличивает активность фотокатализатора за счёт поглощения в видимой части спектра, однако чрезмерное включение азота в структуру TiO_2 приводит к снижению фотокаталитической активности.

По данным ИК-спектроскопии, в спектрах образцов после анодирования присутствует пик при 1050 $см^{-1}$, приписываемый колебаниям связи Ti-N [4]. Источником азота вероятнее всего является соль NH_4F, используемая в электролите. После отжига в атмосфере воздуха или азота, интенсивность пика значительно увеличивается. Поэтому можно сделать вывод о встраивании атомов азота в кристаллическую решетку оксида титана, которое может осуществляться путем допирования в позиции кислорода и в междоузлия кристаллической решетки [5]. Исследования влияния условий кристаллизации на фотокаталитические свойства нанотрубчатых анодных пленок TiO_2 показали, что наибольшей активностью обладают пленки, отожжённые при 400°С в токе воздуха с продолжительностью отжига 3 часа.

В дальнейшем фотокаталитическая активность нанотрубчатых пленок TiO_2, допированных азотом, была оценена в реакции окисления уксусной и щавелевой кислот. Содержание органического углерода оценивали с помощью автоматизированного анализатора ХПК «ЭКСПЕРТ-001-ХПК». Скорость фотокаталитического окисления уксусной и щавелевой кислоты составила 250 мг/ч·$см^2$ и 788 мг/ч·$см^2$, соответственно.

Таким образом, использование отжига в атмосфере, содержащей азот, для мягкого введения атомов азота в качестве допирующей добавки является весьма перспективным методом модификации оптических свойств наноструктурированных пленок диоксида титана, так как это не влияет на морфологию пленок. Однако к недостаткам такого метода можно отнести небольшую глубину проникновения ионов азота и возможность обработки только тонких пленок TiO_2 с развитой структурой. Полученные таким образом материалы, обладающие высокой удельной площадью поверхности и состоящие из фазы анатаза, могут рассматриваться в качестве перспективных фотокатализаторов в видимой части спектра.

Цитируемая литература

[1] Паращук Д.Ю., Кокорин А.И., Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии, *Российский химический журнал*, №6, т. LII, стр. 107-117, **2008**.

[2] Emeline A.V, Kuznetsov, V.N., Rybchuk V.K., Serpone N., Visible-Light-Active Titania Photocatalysts: The Case of N-Doped TiO_2-Properties and Some Fundamental Issues, *International Journal of Photoenergy*, pp. 1-18, **2008**.

[3] Yue-Kun Lai, Jian-Ying Huang, Hui-Fang Zhang, Nitrogen-doped TiO_2 nanotube array films with enhanced photocatalytic activity under various light sources, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 184, issues 1–3, pp. 855–863, **2010**.

[4] Feng Peng, Lingfeng Cai, Hao Yu, Hongjuan Wang, Jian Yang, Synthesis and characterization of substitutional and interstitial nitrogen-doped titanium dioxides with visible-light photocatalytic activity, *Journal of Solid State Chemistry*, vol.181, pp. 130-136, **2008**.

[5] Lan Mi, Yu Zhang, Pei-Nan Wang. First-principles study of the hydrogen doping influence on the geometric and electronic structures of N-doped TiO_2, *Chemical Physics Letters*, vol.458, pp. 341-345, **2008**.

Палладий содержащие модифицированные углеродные наноматериалы, как катализатор гидрирования

Осипов Н.Н., Клюев М.В.

Ивановский государственный университет, Иваново, ул. Ермака, 39

nicolay-00@yandex.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) интенсивно исследуются в различных отраслях науки, в качестве полупроводников, трибоактивных компонентов смазок и составных частей композитных материалов. В последнее время встал актуальным вопрос использования наноматериалов в качестве носителей катализаторов химической и фармацевтической промышленности, в том числе и процессов гидрогенизации [1-5].

В исходном состоянии УНМ не в способны закрепить на своей поверхности переходные металлы, для этого необходимо провести модификацию поверхности УНМ функциональными группами[6-8].

Целью настоящей работы являлось синтез и исследование каталитической активности палладий содержащих углеродных наноматериалов модифицированных химическим и механохимическим методами.

В работе использованы два типа УНМ. Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) полученные в научно-образовательном инновационном центре "Нанотехнологии и наноматериалы" Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (ВлГУ). А так же, кластерный наноалмаз детонационного синтеза (RUDDM), полученный компанией ООО «Реал-Дзержинск».

По данным электронной микроскопии, УНТ имеют размеры в диаметре 20-40 нм, а в длину 100 нм (Рис. 1); УНВ в диаметре от 70 нм до 300 нм, в длину до нескольких микрон (Рис. 2); размер кластера RUDDM составляет 500 нм, а размер кристаллитов 4-5 нм (Рис. 3).

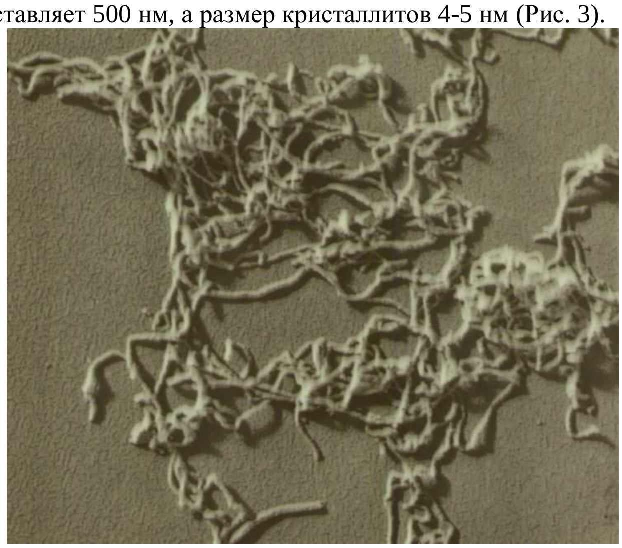


Рис. 1. Углеродные нанотрубки.

Модификацию УНМ проводили следующими функциональными группами: карбоксильная группа, гидроксильная группа и амино группа.

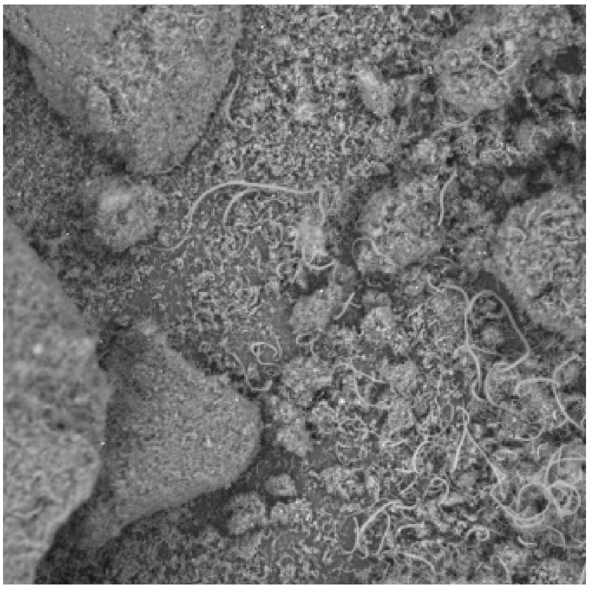


Рис. 2. Углеродные нановолокна.

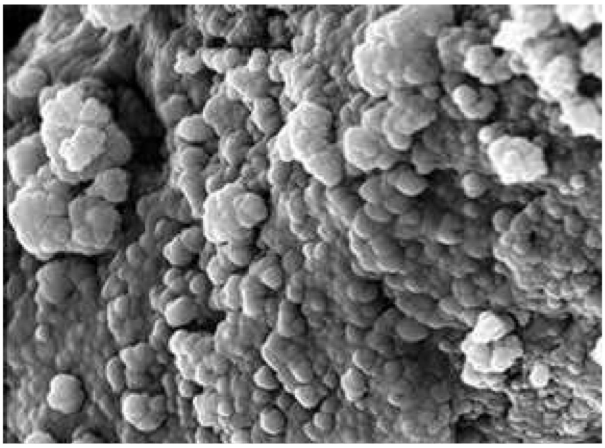


Рис. 3. Кластерный наноалмаз детонационного синтеза.

Методами ИК – и КР – спектроскопии подтверждали наличие на поверхности УНМ заданных функциональных групп.

Закрепление палладия на модифицированную поверхность УНМ проводили из раствора соли $PdCl_2$ в 1н соляной кислоте.

С помощью методов рентгеновской порошковой дифрактометрии (D8 ADVANCE, Bruker AXS, Germany) и рентгенофлуоресцентной спектрометрии определяли содержание и фазовое состояние палладия в УНМ.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) определяли валентное состояние палладия в полученных образцах.

Исследование каталитической активности полученных образцов осуществляли на примере модельной реакции гидрирования нитробензола, а так же гидрирование ненасыщенных органических соединений. Продукты реакции определяли с помощью газожидкостной хроматографии.
Полученные результаты сравнивались с промышленным катализатором – палладий на активированном угле (Pd/C). Реакцию гидрогенизации проводили в одинаковых условиях для всех катализаторов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность, за предоставление образцов УНМ, Ваганову В.Е. директору научно-образовательного и инновационного центра «Нанотехнологии и наноматериалы» Владимирского государственного университета им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (ВлГУ) и Воробьеву В.Б. директору ООО «Реал-Дзержинск» г. Дзержинск, Нижегородская область.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Pei Fang LIU, Jun Fu HU Modification of Carbon Nanotube Powder Microelectrode and Nitrite Reduction// Chinese Chemical Letters Vol. 13, No. 1, pp 79 – 82, **2002**.

[2] Siu-Ming Yuen, Chen-Chi M. Ma, Chin-Lung Chiang and Chih-Chun Teng. Morphology and Properties of Aminosilane Grafted MWCNT/Polyimide Nanocomposites // Journal of Nanomaterials Volume 2008, Article ID 786405, 1-15 pages.

[3] Hongkun He, Chao Gao. Synthesis of Fe3O4/Pt Nanoparticles Decorated Carbon Nanotubes and Their Use as Magnetically Recyclable Catalysts // Journal of Nanomaterials Volume 2011, Article ID 193510, 10 pages.

[4] Осипов Н.Н., Магдалинова Н.А., Чесноков В.В., Чичкань А.С., Клюев М.В. Палладий содержащие многостенные нанотрубки как катализаторы гидрирования // Вестник Ивановского государственного университета, серия «Естественные, общественные науки» 2011, Вып. 2, с. 61-63.

[5] Osipov N.N., Klyuev M.V. Hydrogenation catalyst based on modified carbon nanofibers // IV Nanotechnology International Forum (Rusnanotech 2011), Journal of Physics: Conference Series 345 (2012) 012027 http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/345/1/012027.

[6] Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. Функционализация поверхности многостенных углеродных нанотрубок // Письма в ЖТФ. **2010**. Т. 36. Вып. 19. С. 174-178.

[7] Celina-Maria DAMIAN, Andreea Mădălina PANDELE, Horia IOVU. Ethylenediamine functionalization effect on thethermo-mechanical properties of epoxy nanocomposites reinforced with multiwall carbon nanotubes // U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 72, Iss. 3, **2010**, p.163-174.

[8] Teerawit Prasomsri, Dachuan Shi, Daniel E. Resasco. Anchoring Pd nanoclusters onto pristine and functionalized single-wall carbon nanotubes: A combined DFT and experimental study//Chemical Physics Letters 497 (2010), p. 103–107.

Энергетический катализ на примере окисления пропилена в барьерном разряде

Очередько А.Н., Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Щёголева Г.С.

Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск, пр. Академический, 4

andrew@ipc.tsc.ru

В настоящее время поиски альтернативных способов переработки органического сырья привлекают большое внимание учёных, что в основном связано с экологическим и экономическим особенностями уже существующих технологий. Например, окись пропилена (ОП), являющуюся важнейшим промежуточным продуктом основного органического синтеза, в настоящее время получают гидропероксидным способом при взаимодействии перекиси водорода с пропиленом в присутствии титан-кремниевого катализатора (выход ОП до 99%) [1]. Однако основным недостатком данного метода является высокая стоимость и катализатора, и перекиси водорода [1]. В связи с этим поиск альтернативных способов получения ОП остаётся весьма актуальным.

Отдельно от каталитических стоят методы синтеза с использованием квазиравновесной низкотемпературной плазмы, существующей при давлении, близком к атмосферному. Интерес к её использованию связан с возможностью получения сверхравновесной концентрации активных частиц (возбуждённых молекул, радикалов, ионов) в объёме плазмы, которые характеризуются высокой электронно-колебательной температурой при относительно низкой поступательной. Благодаря указанной особенности реакции с высокой энергией активации в квазиравновесной низкотемпературной плазме протекают при комнатной температуре и атмосферном давлении без участия катализаторов. Принципиально важной особенностью квазиравновесной низкотемпературной плазмы в условиях её существования является энергетический катализ. Этот термин введён в 30-х годах прошлого века Кобозевым, Васильевым и Ерёминым в области низкотемпературной плазмы и означает активацию молекул газа в момент их соударения с электрон-возбуждёнными молекулами с передачей энергии. Энергетический катализ обладает всеми основными особенностями гомогенного катализа – катализатор вступает во взаимодействие с молекулами реагентов; энергия активации процесса снижается; скорость реакции возрастает; катализатор не расходуется, восстанавливая своё состояние до первоначального.

В данном сообщении представлены результаты по окислению пропилена кислородом и воздухом в реакторе с барьерным разрядом, а также проанализировано влияние содержащегося в воздухе азота на величину конверсии пропилена. Выбор барьерного разряда, с помощью которого в реакторе формируется квазиравновесная низкотемпературная плазма, обусловлен возможностью обработки сырья при атмосферном давлении и комнатной температуре в установках проточного типа без использования катализаторов.

Эксперименты по окислению пропилена кислородом и воздухом были проведены в проточном стеклянном газоразрядном реакторе. Экспериментальная установка подробно описана в [2]. Анализ продуктов окисления пропилена проведён методом газовой хроматографии.

Основными продуктами окисления пропилена как кислородом, так и воздухом являются окись пропилена, ацетон и пропаналь. CO, CO2, а также смолистые отложения на стенках реактора обнаружены не были, что свидетельствует об отсутствии глубокого окисления исходного углеводорода. Селективность образования окиси пропилена и величина конверсии пропилена сравнимы с аналогичными показателями для каталитических процессов получения окиси пропилена. В случае использования кислорода эти величины достигают, соответственно, 45 и 12,9 мас%, в случае использования воздуха – 23 и 7,5 мас%.

При анализе экспериментальных данных было установлено, что конверсия пропилена при использовании воздуха снижается по сравнению с кислородом всего в 1.7 раза (с 12.9 мас% до 7.5 мас%), тогда как содержание кислорода в воздухе снижается в 4.8 раза, что, по-видимому, связано с плазмо-каталитическим влиянием азота в условиях БР.

Для проверки предложенной гипотезы было более детально исследовано влияние концентраций азота и кислорода на величину конверсии пропилена.

Из экспериментов следует, что величина конверсии пропилена обратно пропорционально зависит от концентрации азота в исходной смеси. Однако, как и в случае использования воздуха, при использовании смесей с азотом снижение величины конверсии пропилена непропорционально снижению концентрации кислорода в исходной смеси. На основании литературных данных [3] этот факт можно объяснить явлением энергетического катализа, а именно образованием дополнительного количества атомарного кислорода в результате взаимодействия молекулярного кислорода и электрон-возбужденной молекулы азота. Подобный эффект наблюдается в процессе получения озона из воздуха и хорошо изучен [3].

Кроме того, данное предположение подтверждается результатами расчетов относительного распределения потерь энергии электронов БР на возбуждение молекул исходной смеси. Из расчётов следует, что значительная часть потерь энергии электронов БР расходуется на возбуждение колебательных уровней молекулы азота. Это означает, что при наличии азота в исходной смеси атомарный кислород может дополнительно образовываться при взаимодействии возбуждённой молекулы азота и молекулярного кислорода.

Следует отметить, что при окислении пропилена смесями кислорода и азота среди продуктов отсутствуют окислы азота и азот-содержащие органические соединения.

Таким образом, в результате проделанной работы показано, что получение окиси пропилена путем окисления пропилена воздухом в ректоре с БР в перспективе можно рассматривать как альтернативный каталитическому способ получения окиси пропилена.

Цитируемая литература

[1] Nijhuis A.T., Makkee M., Moulijn J.A., Weckhuysen B.M., The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments, Industrial & engineering Chemistry research, vol. 45, pp. 3447-3459, **2006**.

[2] Очередько А.Н., Кудряшов С.В., Щеголева Г.С., Рябов А.Ю., Окисление пропилена воздухом в барьерном разряде в присутствии октана, Журнал прикладной химии, т. 84, № 8, стр. 1339-1342, **2011**.

[3] Самойлович В. Г., Гибалов В. И., Козлов К. В., Физическая химия барьерного разряда. М.: Изд-во МГУ, 176 стр., **1989**.

Растворы Mo-V-фосфорных гетерополикислот – высокоэффективные катализаторы реакций окисления органических соединений

Родикова Ю.А., Жижина Е.Г.

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

rodikova@catalysis.ru

Разработка каталитических методов окисления органических соединений, удовлетворяющих современным экологическим требованиям, является трудной и в высшей степени актуальной задачей, особенно для процессов тонкой и фармацевтической химии, продукты которых очень востребованы.

В современном мире, когда качество и экологическая чистота окружающего воздуха, природных вод (реки, озера, моря), почвы, питьевой воды, особенно в промышленно развитых районах, находятся на низком уровне, все большую актуальность в развитии каталитических процессов приобретают такие тенденции, как:

- природоохранные технологии на основе каталитических процессов [1]: очистка выхлопных газов автомобилей; очистка дымовых газов ТЭЦ; очистка промышленных газовых выбросов и стоков;
- модернизация существующих производств и разработка новых безотходных и энергоэкономичных технологий [2]: каталитические процессы с высокой селективностью; повышение выхода целевого продукта; использование побочных продуктов в качестве исходного сырья; упрощение процесса – усовершенствование технологической схемы и конструкций реакционного узла; новые катализаторы и каталитические процессы; уменьшение энергозатрат.

Последнее направление особенно важно для тонкой и фармацевтической химии, поскольку большинство продуктов данных отраслей (среди которых пестициды, красители, текстильно-вспомогательные и душистые вещества, витамины и лекарственные препараты) имеют сложное строение, что приводит к многостадийности процессов и сопряжено с большим количеством отходов и сточных вод [3]. Для этих отраслей наблюдаются наиболее высокие значения E-фактора, характеризующего отношение отходов и непрореагировавших веществ к полезному продукту (кг / кг целевого продукта) и отражающего экономичность и экологичность используемых технологий.

Mo-V-фосфорные гетерополикислоты – обратимо действующие окислители

Еще в начале 2000 г. в ИК СО РАН было показано, что Mo-V-фосфорные гетерополикислоты (ГПК) структуры Кеггина (рис. 1) являются эффективными катализаторами реакций окисления органических соединений [4].

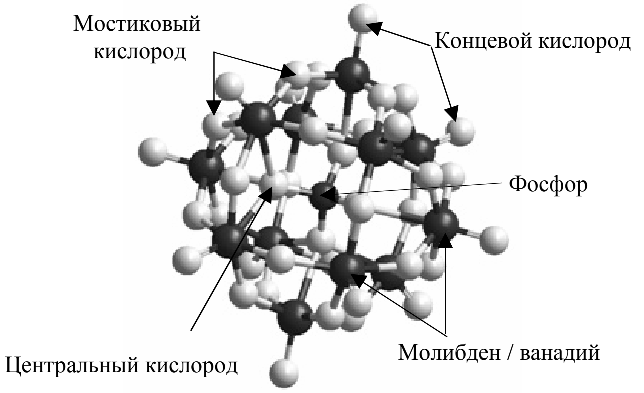


Рис. 1. Гетерополианион структуры Кеггина состава $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$.

Однако использовавшиеся в то время растворы ГПК состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ ($2 \leq x \leq 6$) не обладали достаточной термостойкостью. В процессе их эксплуатации происходило выделение ванадийсодержащих осадков, что приводило к снижению общей концентрации ванадия, участвующего в редокс-превращениях, и, как следствие, к снижению производительности катализатора.

Новое развитие каталитические окислительные процессы с использованием ГПК приобрели после разработки **модифицированных некеггиновских растворов ГПК-x'**, имеющих брутто-состав $H_aP_zMo_yV_{x'}O_b$, где $1 \leq z \leq 3$; $8 \leq y \leq 16$; $1 \leq x' \leq 12$; $a = 2b-6y-5(x'+z)$; $40 \leq b \leq 89$ [5].

Новые катализаторы обладают довольно высоким окислительным потенциалом (~1В), хорошей термической (до 190°С) и гидролитеческой стабильностью, что делает их пригодными для многоцикловой работы в течение длительного времени. За счет стабильности структуры ГП-анионов модифицированные растворы ГПК могут подвергаться многократным обратимым процессам редокс-превращений с полным восстановлением своих первоначальных свойств после регенерации. Кроме того, такой немаловажный фактор, как производительность, для таких растворов находится на высоком уровне. Данные свойства позволяют заключить, что *растворы Mo-V-фосфорных ГПК-x' некеггиновского состава являются перспективными катализаторами реакций окисления органических соединений разных классов*. В частности, они катализируют окисление низших олефинов C_2-C_4 в соответствующие карбонильные соединения в присутствии Pd, окисляют алкилфенолы бензольного и нафталинового рядов в соответствующие пара-хиноны (например, 2-метилнафтол-1 в 2-метил-1,4-нафтохинон).

Окисление 2,3,6-триметилфенола в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон

Одним из таких процессов, получивших новое развитие в присутствии модифицированных растворов Mo-V-фосфорных гетерополикислот, является реакция окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон (ТМХ) – ключевой полупродукт синтеза витамина Е (схема 1). На сегодняшний день в промышленности ТМХ получают каталитическим окислением ТМФ кислородом в двухфазных системах в присутствии водного раствора $CuCl_2$ [6]. Основными недостатками такого катализатора являются: низкая производительность, длительное время реакции и способность хлорировать часть продукта в экологически опасные хлорорганические соединения, которые необходимо тщательно отделять и утилизировать. Данные недостатки являются причиной низкой экологичности и экономичности существующего промышленного способа получения ТМХ.

Исследование реакции окисления ТМФ в ТМХ в присутствии модифицированных растворов ГПК позволило добиться селективности реакции по ТМХ выше 99 % при соблюдении следующих параметров:

- катализатор – $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10');
- растворитель – н-$C_8H_{17}OH$;
- Т реакции 60°С;
- мольное отношение ГПК-10'/ТМФ = 3.33;
- концентрация ГПК-10' = 0.2 М;
- раствор катализатора до реакции необходимо восстановить до pH_0 = 0.7, при этом окислительный потенциал раствора равен 0.985 В;
- дробное введение ТМФ позволит обеспечить высокую производительность катализатора.

В присутствии таких растворов не образуются опасные хлорорганические соединения, и производительность по ТМХ достигает 430-630 г ТМХ/$л_{кат}$·ч.

Реакция осуществляется в двухфазной системе, что позволяет легко отделять продукт реакции от раствора катализатора простым разделением фаз, поскольку октанол-1 не смешивается с водой. Процесс осуществляется двухстадийно в раздельных реакторах и в общем виде описывается уравнениями (1)+(2). На первой стадии субстрат окисляется ГП-кислотой с образованием продукта реакции и восстановленной формы ГПК. На второй стадии проводится регенерация раствора катализатора при Т = 170°С и Po_2 = 4 атм. Более жесткие условия реакции (2) позволяют значительно снизить время регенерации катализатора и добиться его сопоставимости со временем целевой реакции. В обоих случаях время реакции составляет 15 мин.

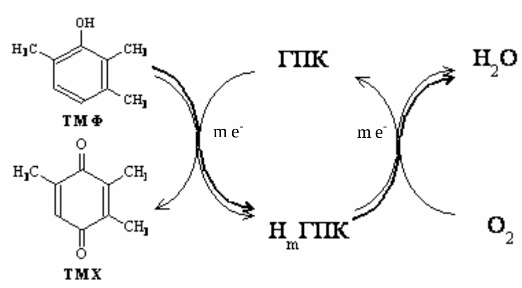


Схема 1. Окисление ТМФ в ТМХ в присутствии растворов ГПК.

$$^{m}/_{2}\,Su + {}^{m}/_{2}\,H_2O + ГПК \rightarrow {}^{m}/_{2}\,SuO + H_mГПК \qquad (1)$$

$$H_mГПК + {}^{m}/_{4}\,O_2 \rightarrow ГПК + {}^{m}/_{2}\,H_2O \qquad (2)$$

$$Su + {}^{1}/_{2}\,O_2 \xrightarrow{ГПК} SuO$$

В настоящее время проводится поиск новых субстратов для разработки высокоселективных экологически чистых процессов в присутствии растворов Mo-V-фосфорных ГПК-x'.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Матышак В.А., Конохов Н.В., Третьяков В.Ф., Шибанова М.Д., Тюленин Ю.П., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н., Свойства нанесенных на θ-Al_2O_3 гетерополисоединений в процессе улавливания NO_x по данным ИК-спектроскопии IN SITU, *Вестник МИТХТ*, т. 5, № 4, стр. 54-62, **2010**.

[2] Moller K., Wienhofer G., Westerhaus F., Junge K., Beller M., Oxidation of 1,2,4-trimethylbenzene (TMB), 2,3,6-trimethylphenol (TMP) and 2-methylnaphthalene to 2,3,5-trimethylbenzoquinone (TMBQ) and menadione (vitamin K3), Catalysis Today, vol. 173, pp. 68-75, 2011.

[3] Blaser H., Studer M., The role of catalysis for the clean production of fine chemicals, Applied Catalysis A: General, vol. 189, pp. 191-204, 1999.

[4] Симонова М.В., Жижина Е.Г., Получение витамина К3 по реакции диенового синтеза в растворах Mo-V-фосфорных гетерополикислот, Химия в интересах устойчивого развития, № 13, стр. 479-482, 2005.

[5] Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Новый способ синтеза водных растворов Mo-V-фосфорных гетерополикислот, Журнал неорганической химии, т. 54, № 3, стр. 409-414, 2009.

[6] Pat. 181827 India, A single step catalytic process for the preparation of 2,3,5-trimethylbenzoquinone from 2,3,5-trimethylphenol, Chakrabarty D.K., Mahalingam J., Indian institute of technology and others, 1996.

Железосодержащие каталитические системы для получения гликолевого альдегида

Савельева А.С.[1], Черепанова Е.И.[1], Водянкина О.В.[1], Соболев В.И.[2]

[1]Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36
[2]Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

blokhina_as@mail.ru

Гликолевый альдегид (ГА) является простейшим α-гидроксиальдегидом и находит широкое применение в медицине и фармацевтике как промежуточное вещество в синтезе аминокислот, их производных и т.д. Существует несколько способов получения гликолевого альдегида: пиролиз целлюлозы [1], гидроформилирование формальдегида [2], а также окисление этиленгликоля [3]. Среди каталитических методов получения гликолевого альдегида наиболее широко используемым является процесс гидроформилирования формальдегида, протекающий в жидкой фазе на биметаллических кобальт-родиевых катализаторах. По данным [3] гликолевый альдегид получают парофазным окислением этиленгликоля (ЭГ) на медных катализаторах в недостатке кислорода.

Ранее было показано, что присутствие примесей Fe на поверхности нанесенных на нитрид кремния серебросодержащих катализаторов способствует повышению селективности реакции окисления этанола в ацетальдегид [4]. При исследовании процесса получения глиоксаля парофазным окислением этиленгликоля было сделано заключение о том, что присутствие железа в составе серебряного катализатора окисления спирта способствует моноцентровой адсорбции спирта и образованию монокарбонильных продуктов.\

Целью настоящей работы является исследование активности железосодержащих катализаторов, нанесенных на диоксид кремния, в парофазном окислении этиленгликоля.

Экспериментальная часть

Каталитические системы получены методом золь-гель в кислых условиях. В качестве исходных реагентов были использованы тетраэтоксисилан (ТЭОС), азотная кислота, растворитель – этанол. В качестве прекурсора активного компонента использовали $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$. Содержание железа в системе варьировали в пределах 1-5%.

Формирование геля и последующая сушка происходили при 50°С. Температурную обработку материала проводили от 100 °С до 550 °С с шагом в 100° и выдержкой при каждой температуре 1 час. Обработку при 550°С проводили в течение 3 часов.

Каталитические исследования проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Соотношения реагентов в реакционной смеси – O_2/ЭГ = 0,6-1. Подачу этиленгликоля и разбавление реакционной смеси инертным газом – азотом – регулировали таким образом, чтобы содержание этиленгликоля в реакционной смеси составляло 3 об.% Исследования проводили в интервале времен контакта 0,06-0,16 с.

Анализ жидких и газообразных продуктов реакции осуществлялся хроматографически. Анализ удельной поверхности был проведен методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе TriStar 3020, расчет Sуд производили по методу БЭТ. Анализ внутренней структуры был проведен методом просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты и их обсуждение

В ходе каталитических экспериментов было обнаружено, что жидкие продукты реакции содержат весь спектр продуктов окисления этиленгликоля (гликолевый альдегид, глиоксаль, гликолевая и глиоксалевая кислоты, формальдегид). Конверсия этиленгликоля в интервале исследованных температур не превышала 35%. В таблице представлены данные эксперимента, проведенного при 450°С.

Таблица. Данные каталитического эксперимента, 450ºС

Время контакта, с	Конверсия ЭГ, %	Селективность ГА, %
0,06	34	23
0,09	34	12
0,14	35	14

Показано, что при выбранном времени контакта (см. таблицу) конверсия спирта остается на уровне ~35%. Селективность реакции по гликолевому альдегиду снижается вдвое с увеличением времени контакта. При этом селективность реакции по побочным продуктам не изменяется (гликолевая кислота + лиоксалевая кислота ~2%, формальдегид ~1,5%, для СО, СО2 ~0,1%, для Н2 не превышала 2%). Селективность реакции в направлении окисления этиленгликоля до бикарбонильного соединения (глиоксаль) составляла 15-16%, что сопоставимо со значениями для гликолевого альдегида. Присутствие глиоксаля в смеси говорит о том, что на поверхности катализатора присутствуют центры бидентатной адсорбции спирта.

Следует отметить, что при дальнейшем увеличении температуры реакции (выше 450°С) происходит рост продуктов разрыва С-С связи, что, предположительно, связано с активацией соответствующих центров. Одним из путей повышения каталитических характеристик систем может стать организация центров монодентатной адсорбции.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-90806-мол_рф_нр

Цитируемая литература

[1] Richards G.N. Glycolaldehyde from pyrolysis of cellulose, Journal of Analytical and Applied Pyrolsis, vol. 10, pp. 251-255, **1987**.

[2] [2] Marchionna M., Longoni G. Hydroformilation of formaldehyde catalyzed by cobalt-rhodium bimetallic systems, Journal of Molecular catalysis, vol. 35, pp. 107-118, **1986**.

[3] [3] Патент US 5026922, 1991.

[4] Vodyankina O.V., Blokhina A.S., Kurzina I.A. et al, Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si3N4 catalysts, Catalysis Today, doi:10.1016/j.cattod.2012.02.056, **2012**.

Создание и исследование полупроводниковых металло-оксидных систем для получения водорода при фоторазложении воды и водоорганических сред

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

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

elenli@mail.com

Ухудшение экологической ситуации на нашей планете, а также проблемы связанные с ограниченностью запасов полезных ископаемых ставят задачу освоения новых экологически безопасных альтернативных источников энергии. Получение водорода в качестве источника энергии является привлекательным решением поставленной проблемы из-за его высокой энергоемкости и химико-экологической чистоты [1]. В последнее время учеными во всем мире разрабатываются способы синтеза высокоактивных катализаторов для получения водорода путем фотокаталитического преобразования солнечной энергии. По литературным данным, в качестве активного материала, который широко применяется в данном процессе, является TiO_2 [2]. Данный оксид обладает необходимыми требованиями, которыми должны обладать материалы используемые в фотокатализе, а именно высокая активность, нетоксичность, химическая устойчивость и коммерческая доступность. Однако TiO_2 активен лишь только в УФ области спектра (λ< 380). В последнее время рассматривается возможность расширения спектральной области активности катализаторов посредством введения в их состав добавок: CuO, Cu_2O, Fe_2O_3, ZnO, SnO_2, CdS, ZnS [3].

Методом сложноэфирных предшественников (метод Печини) были синтезированы материалы на основе TiO_2, Cu_xO_y. Оксид титана использовался в качестве носителя, Cu_xO_y играл роль добавки. Оксид меди (II) используется в качестве добавки потому, что он поглощает излучение в видимой области спектра и является экономически доступным. Для получения материалов использовались 2 способа. В первом способе синтеза проводилась реакция полиэтерификации в присутствии соли меди, приводящая к образованию геля из реакционной смеси. В полученную смесь добавлялся порошок TiO_2 (Degussa) далее материал подвергался термообработке при температуре 150°С далее при 600^{0}С. При этом происходит пиролиз органических соединений и разложение соли меди до оксидов. Во втором случае материалы, суспензия TiO_2 вносилась в реакционную смесь вместе с $Cu(NO_3)_2$, причем соотношение титана к меди составляло 15:1. Полученная смесь также подвергалась реакции полиэтерификации с образованием геля и дальнейшей термообработке при 150°С и 600°С соответственно. В качестве хелатирующего реагента использовалась лимонная кислота, для связывания хелатных комплексов использовался полиспирт – этиленгликоль.

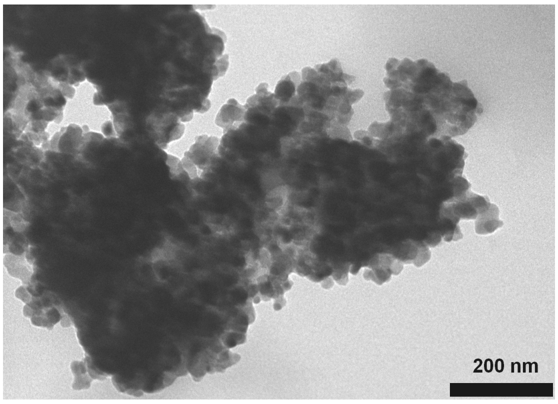


Рис.1 Фото ПЭМ Cu_xO_Y/ TiO_2 способ1.

Полученные катализаторы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) Phiilips CM 12, полученное изображение приведено на рисунке 1. Видно, что поверхность полученных материалов неоднородна, частицы разных размеров сферической формы, размером от 20 нм. Одним из недостатков метода сложноэфирных предшественников является отсутствие контроля над размером частиц, возможное спекание их во время термообработки.

Изучались спектры поглощения полученных материалов с помощью прибора Evolution 600 UV-visible light (Рис. 2). Можно отметить, что для образцов, приготовленных методом сложноэфирных предшественников (способ 1 и 2 – кривые 3 и 4) характерно поглощение в более длинноволновой области, чем у исходного TiO_2. Также можно сказать, что образец, приготовленный вторым способом, имеет более интенсивное поглощение, чем приготовленный по способу номер один.

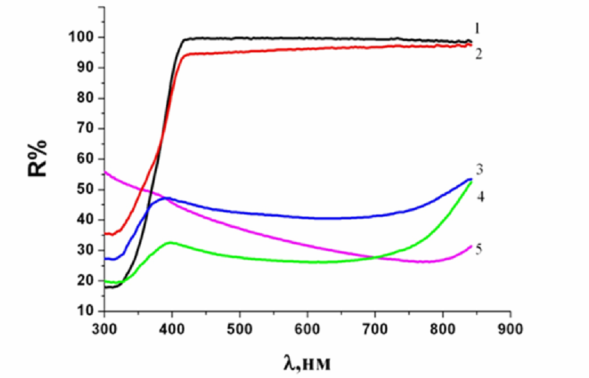


Рис.2. Спектры СДО для случая с TiO_2 : (1) – TiO_2 исходный порошок (Degussa),(2)-TiO_2 обработанный методом Печини,(3)- Cu_xO_y /TiO_2 способ 1, (4)- Cu_xO_y /TiO_2 способ 2, (5)- Cu_xO_y обработанный методом Печини

Таким образом методом сложноэфирных предшественников были синтезированы следующие материалы: Cu_xO_y /TiO_2 способ 1, Cu_xO_y /TiO_2 способ 2. Методом просвечивающей электронной микроскопии были получены изображения частиц катализаторов, оценен размер и форма структурных элементов. По данным спектроскопии диффузного отражения имеет место сдвиг поглощения материалов в видимую область спектра по сравнению с материалами без добавки оксидов меди.

Благодарности

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

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Jiaguo Yu, Yang Hai, Bei Cheng, Enhanced photocatalytic H_2-pproduction activity of TiO_2 by $Ni(OH)_2$ cluster modification//Journal of physical chemistry, 2011, 115, pp 4953-4958.
[2] Xianluo Hu, Guisheng Li, Jimmy C. Y, Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor// Langmuir invited future article, 2009, 15,pp 3031-3039.
[3] 3.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 // Катализ: от науки к промышленности: Сборник трудов всероссийской научной школы-конференции молодых ученых. – Томск, 2011. – 81с.

Электрохимические и электрокаталитические свойства тетра-2,3-пиридинопорфиразина и его ацетамидозамещенных металлокомплексов в щелочном растворе

Филимонов Д.А., Базанов М.И., Турчанинова И.В., Ефимова С.В.

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

daf81@mail.ru

Изучение электрохимических свойств порфириновых соединений имеет большое научное и практическое значение, что обусловлено участием представителей этого класса в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в окружающем нас живом мире. Понимание физиологического, ферментативного, биологического и других функциональных действий порфиринов и родственных им соединений невозможно без всестороннего изучения возможных изменений окислительно-восстановительного состояния как самих молекул порфирина, так и молекул, вступающих с ними в активное взаимодействие.

Оценивая соотношение работ у нас в стране и за рубежом по синтезу различных производных порфирина и родственных соединений, с одной стороны, и исследованию их физико-химических и электрохимических свойств, с другой [1-3], следует отметить, что в изучении фундаментальных и прикладных свойств этих классов соединений наблюдается значительное отставание.

В настоящее время такие важные физико-химические характеристики, как редокс-потенциалы процессов, протекающих с участием комплексов порфиринов и их аналогов, являются важными для электрохимических, термодинамических и квантово-химических расчетов. Для многих соединений, особенно синтезированных в последние годы, эти параметры не определены.

Методом циклической вольтамперометрии в 0,1 М КОН в интервале потенциалов +0,5 ÷ -1,5В изучено окислительно-восстановительное поведение ряда производных тетра-2,3-пиридинопорфиразина. Активные массы модельных кислородных электродов состояли из углеродистого материала, фторопласта и исследуемого катализатора в соотношении 7 : 2 : 1.

Тетра-2,3-пиридинопорфиразин меди был синтезирован темплатной тетрамеризацией пиридинодикарбонитрила с ацетатом меди. Безметальное соединение получено нашим методом [4, 5] - непосредственным сплавлением 2,3-дицианопиридина. Металлокомплексы октакарбоксамидозамещенного тетра(2,3-пиридино)порфиразина получены «мочевинным способом» - сплавлением тетракарбоксамидопиридина тетракарбоновой кислоты в присутствии мочевины, молибдата аммония и ацетата металла, соответственно [6]. Все пиридинопорфиразины очищены традиционными методами и идентифицировали по спектральным характеристикам и данным элементного анализа [7, 8].

Строение исследуемых соединений приведены на рисунке 1.

Установлено, что для исследованных соединений существуют фиксированные области потенциалов протекания редокс-процессов, связанных с превращением иона-комплексообразователя органического лиганда. Выполнен расчет эффективного числа электронов для наблюдаемых процессов.

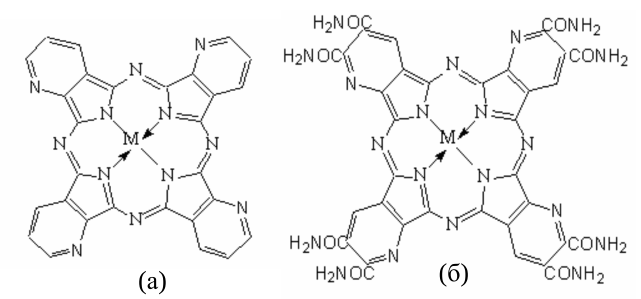


Рис.1. Структура исследованных соединений: 2,3-PycM, M = H_2, Cu (а); 2,3-Pyc$(CONH_2)_8$M, M= Cu (б).

Расчет эффективного числа электронов (n) осуществлялся по формуле (1) [9]:

$$n = 4RT\,\mathrm{tg}\alpha / FQ, \qquad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; tgα - тангенс угла наклона кривой, построенной в координатах I^* (мА) – V(мВ/с); I^* - ток в области максимума наблюдаемого процесса; F – число Фарадея, 96500; Q – количество электричества, Кл.

Расчет показал, что первая и вторая стадии электровосстановления органического лиганда являются одноэлектронными процессами, а для процесса $L^{2-}\leftrightarrow L^{3-}$ величина *n* для производных пиридинопорфиразина в среднем составляет 3,91±0,10, что свидетельствует о том, что в процессе электровосстановления одновременно участвуют четыре пиридильных фрагмента.

Дана оценка электрокаталитической активности соединений в реакции электровосстановления молекулярного кислорода. Оценка электрокаталитического действия комплексов проведена с использованием значений потенциалов полуволны первой стадии процесса восстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O2}$).

Анализ данных по влиянию строения макрогетероциклических соединений на $E_{1/2}^{O2}$ показывает, что усложнение структуры органического лиганда приводит к сдвигу потенциала $E_{1/2}^{O2}$ в область положительных значений, что может быть связано с электроно-донорным действием заместителей по отношению к органическому лиганду и центральному иону металла.

С целью выяснения механизма протекания процесса электровосстановления молекулярного кислорода (2-х или 4-х электронный), с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика (2) [10] выполнен расчет количества электронов (n) для вольтамперных кривых, полученных при различных скоростях сканирования и введении в раствор электролита молекулярного кислорода.

$$I_p = 272n^{3/2}SC_AD_A^{1/2}V^{1/2}, \qquad (2)$$

где i_p – максимальный ток (ток пика), А; S – поверхность электрода, $см^2$; C_A – растворимость вещества А, моль/л; D_A – коэффициент диффузии, $см^2/с$; V – скорость сканирования, В/с.

Анализ данных свидетельствует о том, что процесс электровосстановления молекулярного кислорода протекает параллельно по 2-х и 4-х-электронному механизму. Рост электрокаталитической активности для изученных соединений связан с изменением механизма процесса по пути направления его преимущественно по 4-х электронному механизму с разрывом связи в молекуле O_2.

Введение всех исследованных соединений в состав активной массы модельного гидрофобизированного электрода приводит к увеличению электрокаталитической активности в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе по сравнению с системой без катализатора (УТЭ).

Благодарности

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ ИГХТУ.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Успехи химии порфиринов / Под ред. Голубчикова О.А. Изд. НИИ ХИМИИ СПбГУ. С.-Петербург, **1997, 1999, 2001, 2004, 2007**. Т. 1-5.

[2] Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, vol.12, № 3-6, **2008**

[3] Kadish, K.M. Electrochemistry of Metalloporphyrins in Nonaqueous Media / K.M. Kadish, E. Van Caemelbecke, G. Royal // *The Porphyrin*

Hand Book / ed. By K.M. Kadish [et al]. – Academic Press; San Diego, CA, **2000**. Chapter 55, pp. 1-114.
[4] Ефимова С.В., Корженевский А.Б., Койфман О.И. Патент РФ № 2 269 530, **2006**.
[5] Ефимова С.В., Корженевский А.Б., Койфман О.И. Патент РФ № 2 269 535, **2006**.
[6] Корженевский А.Б., Ефимова С.В., Койфман О.И., *Журн. Макрогетероциклы*, т.2, вып. 2, стр.103-113, **2009**.
[7] Гальперн М.Г., Лукьянец Е.А. *Журн. Общей химии*, т. 39, вып.11, стр. 2536-2541, **1969**.
[8] Электронные спектры фталоцианинов и родственных соединений. Под ред. Лукьянца Е.А. Черкассы, **1989**. 95 с.
[9] Тарасевич, М.Р., Радюшкина К.А., Богдановская В.А. *Электрохимия порфиринов* / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина, В.А. Богдановская. - М.: Наука, **1991.** 312 с.
[10] Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов/ В.Г. Майрановский //Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / под ред. Н.С. Ениколопяна. М.: Наука, **1987**. стр. 127-181.

Синтез и исследование каталитических свойств силикатов лантана со структурой апатита

Харламова Т.С.[1], Матвеев А.С.[1], Садыков В.А.[2]

[1]Томский государственный университет, 634050 Томск, пр. Ленина, 36
[2]Инстиут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

kharlamova83@gmail.com

Силикаты лантана со структурой апатита являются структурными аналогами фосфорных апатитов. Недавно, Zhang с соавторами показали, что силикат лантана со структурой апатита $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ проявляет повышенную каталитическую активность в реакции окислительной димеризации метана при пониженных температурах [1]. Возможность изоморфного замещения (допирования) различными ионами дает дополнительную возможность регулирования каталитических свойств этих соединений [2]. В тоже время было показано, что каталитические свойства полученных различными методами недопированных силикатов заметно различаются, при этом наиболее высокий выход C_2-углеводородов был получен для образца, приготовленного методом соосаждения [2]. Однако, синтез «мокрыми» методами допированных силикатов лантана, представляющих собой многокомпонентные соединения, является более сложной задачей.

В представленной работе приводятся результаты синтеза методом соосаждения и исследований каталитических свойств силикатов лантана со структурой апатита $La_{9.33+y/3+x}(SiO_4)_{6-y}(AlO_4)_yO_{2+3x/2}$, y = 0, 0.5, 1; x = 0, 0.33. Синтез недопированного и допированных алюминием силикатов лантана проводили по методике, описанной в [3] для получения недопированного образца. Полученные образцы характеризовали величиной удельной поверхности, РФА и ИК-спектроскопией. Каталитическую активность силикатов лантана в реакции окислительной димеризации метана исследовали на проточной каталитической установке при 700-800ºC с on-line хроматографическим анализом продуктов.

Согласно данным РФА, методом соосаждения были получены практически однофазные образцы силикатов лантана со структурой апатита. В случае образцов, содержащих алюминий, изоморфное замещение кремния алюминием в структуре апатита дополнительно подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Согласно данным каталитических исследований (Рис. 1, 2), введение алюминия в структуру апатита приводит к увеличению выхода C_2-углеводородов по сравнению с недопированным образцом, что обусловлено главным образом повышением селективности по целевым продуктам. Однако, с увеличением мольного отношения Al/Si в образце, выход C_2-углеводородов проходит через небольшой максимум (Рис. 1), что может быть связано с влиянием нестехиометричности состава кремниевых апатитов, в частности, с присутствием катионных вакансий в образце $La_{9.83}(SiO_4)_{5.5}(AlO_4)_{0.5}O_{2.5}$ с мольным отношением Al/Si 0.09. В тоже время, мольное отношение этилен/этан в продуктах для образца $La_{10}(SiO_4)_5(AlO_4)O_{2.5}$ с мольным отношением Al/Si 0.2, практически не содержащего катионные вакансии, выше, чем для образца состава $La_{9.83}(SiO_4)_{5.5}(AlO_4)_{0.5}O_{2.5}$ (Рис. 2).

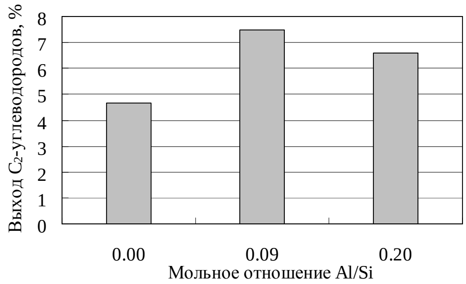


Рис. 1. Зависимость выхода C_2-углеводородов от мольного отношения Al/Si в образцах при 800ºC

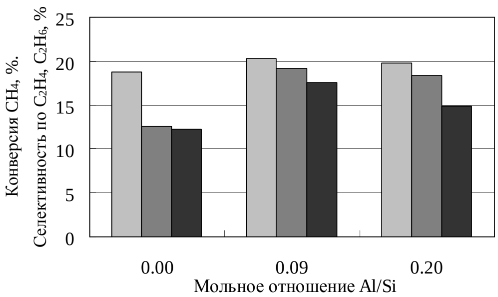


Рис. 1. Зависимость конверсии метана и селективности по целевым продуктам от мольного отношения Al/Si в образцах при 800ºC: ■ - конверсия метана, ■ - селективность по C_2H_4, ■ - селективность по C_2H_6

Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-03-90801-мол_рф_нр.

Цитируемая литература

[1] Zhang X.-H., Yi X., Zhang J., Xie Z., et al. *Inorganic Chemistry*, vol. 49, pp. 10244-10246, **2010**.

[2] Харламова Т.С., Матвеев А.С., Садыков В.А., Перспективы развития фундаментальных наук: труды IX Международной конференции студентов и молодых ученых, Россия, Томск, 24-27 апреля 2012 г. Национальны исследовательский Томский политехнический университет, с. 508-510, **2012**.

[3] B. Li, W. Liu, W. Pan, *J. Power Sources*, 195, 2196-2201, **2010**.

Влияние структурных катионов металлов цеолитов на свойства катализаторов нефтепереработки

Шамсутдинова[1] А.Н., Величкина[2] Л.М., Госсен[1] Л.П., Восмериков[2] А.В.

[1]Томский государственный университет», 634050 Томск, проспект Ленина, 36
[2]Институт химии нефти СО РАН, 634021 Томск, проспект Академический, 4

mps@ipc.tsc.ru

Цеолиты типа ZSM (семейство пентасил) находят широкое применение в качестве катализаторов различных нефтехимических процессов. Их каталитическая активность в процессах превращения углеводородов различных классов обусловлена как молекулярно-ситовыми, так и кислотными свойствами. Возможным способом регулирования кислотных свойств цеолитов, наряду с методами их предварительной обработки, является модифицирование различными элементами на стадии гидротермального синтеза, позволяющее вводить активный компонент в кристаллическую решетку цеолита. Цеолиты, содержащие катионы металлов, обладают бифункциональным действием в процессах переработки углеводородного сырья. Ранее нами было показано влияние катионов железа [1] и индия [2] на свойства синтезируемых цеолитов структурного типа ZSM-5.

Целью настоящей работы было получение высококремнеземных цеолитов типа пентасил с силикатным модулем 80, модифицированных катионами железа, хрома, циркония, ниобия в различных соотношениях, и изучение свойств приготовленных катализаторов.

Высококремнеземные цеолиты синтезировали гидротермальной кристаллизацией щелочных алюмокремнегелей с добавкой водных растворов соответствующих солей модифицирующих элементов.

Кислотные свойства исходного и модифицированных цеолитов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющего определить количество кислотных центров и их распределение по силе.

Каталитическую активность цеолитов исследовали в процессе переработки прямогонной бензиновой фракции нефти на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора (V=4 см^3) при атмосферном давлении, температуре 340-460^{o}C и объемной скорости подачи бензина 2 ч$^{-1}$. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

В ходе работы синтезированы высококремнеземные цеолиты, содержащие в своем составе одновременно два или три модифицирующих металла, способных изоморфно замещать катионы Al^{3+} кристаллической решетки.

Методом ИК-спектроскопии и РФА определена принадлежность синтезированных образцов к цеолитам семейства пентасил и рассчитана их степень кристалличности. Наибольшей степенью кристалличности характеризуются цеолиты, содержащие катионы Fe^{3+} и Cr^{3+} (94 %) и Fe^{3+} (91 %).

Методом термодесорбции аммиака установлено, что введение модифицирующих добавок снижает силу и концентрацию кислотных центров и наиболее характерно это для низкотемпературных центров. Наименьшую силу, по сравнению с немодифицированным образцом, имеют кислотные центры цеолита, содержащего оксиды Fe и Cr.

Показано, что в газообразных продуктах реакции облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти, образующихся на цеолитных катализаторах, во всех случаях преобладают пропан и бутаны, а в бензинах основными компонентами являются изоалканы и ароматические углеводороды. Модифицирование цеолита увеличивает ароматизирующую активность катализаторов и, как следствие, октановые характеристики бензинов, что позволяет при температуре процесса 360^{o}C повысить октановые числа катализатов с 80 до 88-90 пунктов. Наиболее эффективным катализатором для получения высокооктанового бензина является цеолитный образец, модифицированный одновременно катионами железа, ниобия и циркония.

Цитируемая литература

[1] Коробицына Л.Л., Восмериков А.В., Арбузова Н.В., Величкина Л.М., Вагин А.И., Получение, физико-химические и каталитические свойства железоалюмосиликатов, *Журнал физической химии*, Т. 76, № 4, стр. 658-663, **2002**.

[2] Коробицына Л.Л., Капокова Л.Г., Величкина Л.М., Уржумова Е.В., Восмериков А.В., Получение индийсодержащих цеолитов и изучение их свойств, *Нефтепереработка и нефтехимия*, № 2, стр. 17-21, **2010**.

Исследование электрохимических свойств катализаторов на основе порфириновых соединений

Юрина Е.С.[1], Базанов М.И.[1], Петров А.В.[2]

[1] Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7
[2]Ивановский институт Государственной противопожарной службы, 153040 Иваново, пр. Строителей, 33

bazanov@isuct.ru

Уникальное химическое строение порфиринов и свойства, которые непосредственно определяются этими особенностями, привлекали и будут привлекать ученых различных областей знаний. За последние годы синтезировано значительное количество макрогетероциклических соединений разнообразного строения и получен большой объем научных данных по их структуре и физико-химическим свойствам.

Большой научный и практический интерес представляет возможность применения макроциклических соединений в качестве новых катодных материалов для химических источников тока, что является перспективной альтернативой использованию платины и серебра. Для решения этой проблемы разрабатываются теоретические основы по подбору катализаторов для химических источников тока, проводятся исследования электрохимических и электрокаталитических свойств макроциклических соединений, изучается механизм и кинетика электрохимических процессов с участием органических комплексов с металлами.

Развитие фундаментальных исследований по электрохимии и электрокатализу макроциклических соединений возможно путем расширения круга исследуемых систем как по типу катализаторов, так и разнообразию электрохимических систем в которых они участвуют. Отсутствие систематических данных по влиянию структурно-функциональной модификации макрогетероциклических соединений на их электрохимические и электрокаталитические свойства создает большие трудности в понимании кинетики и механизма электрохимических процессов, протекающих на электродах химических источников тока, а также проведению целенаправленного синтеза комплексов с заранее заданными свойствами.

Для изучения электрохимических свойств макроциклических соединений применяются различные электрохимические методы исследования, такие как: вращающийся дисковый электрод с кольцом, циклическая вольтамперометрия, полярография, метод стационарных гальваностатических поляризационных измерений и других. Выбор метода исследования определяется задачами, которые ставит перед собой исследователь. При этом круг интересующих вопросов может быть весьма разнообразным: кинетика и механизм электрохимических процессов, окислительно-восстановительное поведение соединений (окислительно-восстановительные потенциалы, потенциалы полуволн процессов), характеристики пористых катодов и химических источников тока (габаритные плотности тока, емкость, напряжение и др.).

Важное значение в этом плане приобретают исследования, раскрывающие взаимосвязь между строением металлоорганических комплексов и их электрохимическими и электрокаталитическими свойствами.

За последнее десятилетие на кафедре аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета методом ЦВА были исследованы электрохимические и электрокаталитические свойства более 100 производных порфирина и их структурных аналогов. Изученные вещества различались строением хромофорной системы, содержанием различного количества электродонорных и электроакцепторных заместителей в макрокольце, их положением в молекуле, природой центрального иона металла, строением координационного центра.

Анализ полученных данных показал, что на электрохимические свойства существенное влияние оказывают химическое строение комплексов и условия проведения эксперимента.

Было выявлено, что влияние химической структуры молекулы комплекса на каталитическую активность как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях тем больше, чем ближе к активному центру молекулы происходят структурные изменения. Наибольшее влияние оказывает природа центрального иона, тип хелатного узла, природа экстралиганда.

В настоящее время изучение новых классов металлополимеров представляет большой научный и практический интерес.

Благодарности

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦ и НИИ ТиКХП, при финансовой поддержке АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы 2009-2011 годы» (код проекта:2.1./14169).

Каталитический крекинг резины в отработанном моторном масле

Якунин И.Н.

Оренбургский государственный аграрный университет, Оренбург, ул. Челскинцев, 18

yakunin21@yandex.ru

Высокий интерес к теме переработки полимерных материалов обусловлен как остротой негативного экологического влияния полимерных отходов, так и перспективами экономической составляющей процесса переработки, в результате которой могут быть получены вторичные полимеры, котельное топливо, мазут, технический углерод и т.д.

Специфика переработки резинотехнических изделий (РТИ) определяется содержанием в ней серы – как правило, нежелательного компонента многих продуктов. Один из наиболее эффективных способов переработки РТИ – термолиз – термическое разложение в отсутствие кислорода. В ряде случаев добавление продуктов переработки нефти даёт более ценные продукты. В качестве такой добавки могут служить масла.

Известно, что ионы металлов подгруппы железа ускоряют процесс термолиза, снижают температуру активации процесса и позволяют получить на выходе газы с большей энергетической ценностью.

Поэтому мы предлагаем проводить крекинг отходов РТИ в углеводородном растворителе, содержащем соединения металлов подгруппы железа. Таким растворителем является отработанное моторное масло. Принципиальная схема лабораторной установки показана на рисунке 1.

Разделение продуктов реакции с помощью перегонки даёт жидкие продукты и твёрдый остаток крекинга, который также может быть использован в качестве катализатора крекинга РТИ.

Использование отработанного моторного масла снижает температуру процесса и ускоряет процесс термолиза.

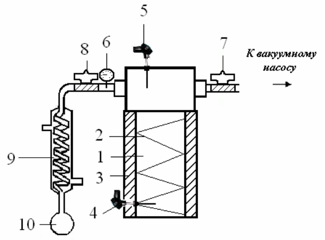


Рис. 1. Схема установки для крекинга РТИ 1. Реактор; 2. Нихромовая проволока; 3. Термоизолятор; 4,5. Термопреобразователи, подключенные к термодатчикам; 6. Манометр; 7,8 Запирающие элементы; 9. Холодильник змеевикового типа; 10. Сборник.

Секция 4
«Промышленная реализация каталитических процессов»

Изменение характеристик фехралевого катализатора в процессе субокислительного пиролиза метана

Борисов В.А., Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Леонтьева Н.Н., Тренихин М.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54

borisovtiger86@mail.ru

Переработка метана является актуальной проблемой современности. Использование резистивных катализаторов для пиролиза метана в C_2-углеводороды может стать основой эффективной технологии. Однако необходимо уменьшить степень дезактивации резистивных катализаторов, вызванной коксо- и карбидообразованием.

При пиролизе метана при 1100 °С на платиновой нити без доступа кислорода конверсия метана составляет 14 %. При этом в состав продуктов входят: 28 % масс. углерода, 53 % C_2-углеводородов, 19 % - более тяжелые углеводороды, главным образом, бензол и пропилен [1]. В тех же условиях, но с добавлением 3 % кислорода конверсия метана составляет 15 %: состав продуктов 14 % углерода, 62 % C_2-углеводородов, 24 % - более тяжелые углеводороды. При незначительном увеличении выхода C_2-углеводородов происходит двукратное сокращение выхода углерода и, соответственно, уменьшается степень дезактивации катализатора.

Есть указания [2] на то, что отлагающийся на резистивном катализаторе углерод может обладать повышенной каталитической активностью в отношении пиролиза CH_4, но, в то же время, вследствие углеродной коррозии уменьшается временной ресурс работы катализатора.

Цель работы: найти причины изменения характеристик резистивных катализаторов на примере фехраля.

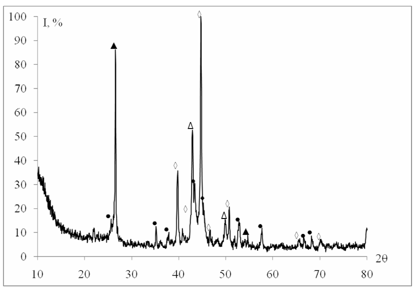


Рис. 1. ▲ – графит, Δ – железо Fe, ◊ – карбид железа Fe_7C_3, ♦ – карбид железа $Fe_4C_{0,63}$, ● – оксид алюминия Al_2O_3.

Разрушенный фехралевый катализатор после окислительного пиролиза метана измельчался в порошок, который анализировали методом РФА. Было найдено (рис. 1), что в состав спирали после пиролиза входит графит, железо, карбид железа $Fe_4C_{0,63}$, карбид железа Fe_7C_3, оксид алюминия Al_2O_3.

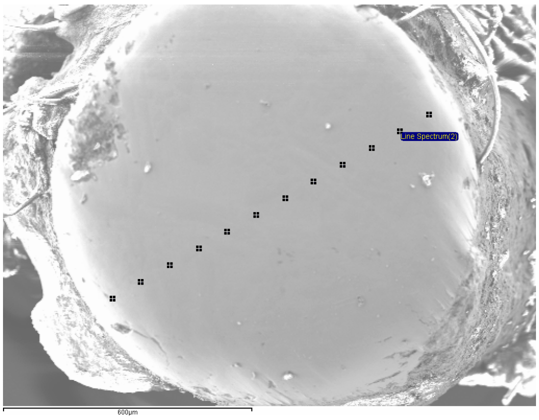


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия шлифа катализатора

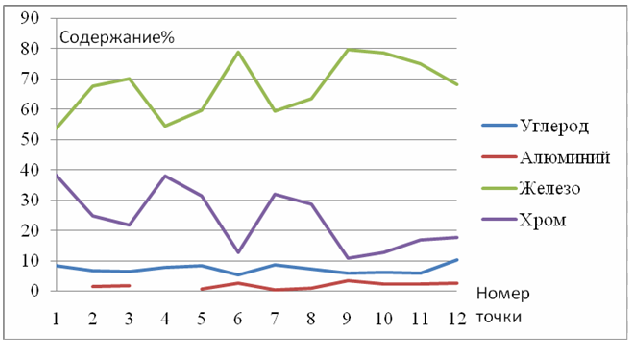


Рис. 3. Результаты элементного анализа шлифа катализатора по диаметру. (на рисунке 2 точка «Line Spectrum 2» соответствует точке 2 на рисунке 3)

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) шлифа катализатора показала, что видимых изменений нет (рис. 2). Однако химический анализ показал, что происходит перераспределение железа и хрома (рис. 2, 3), соответственно изменяется фазовый состав и прочностные характеристики катализатора. Высокое содержание углерода связано с тем, что образец шлифовали с помощью пасты ГОИ.

Углеродные отложения, собранные со стенок реактора и со спирали, исследовали с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). В результате исследования ПЭМ было обнаружено, что с образующимся углеродом (нанотрубки и нановолокна) уносится и материал катализатора (инкапсулированные частицы).

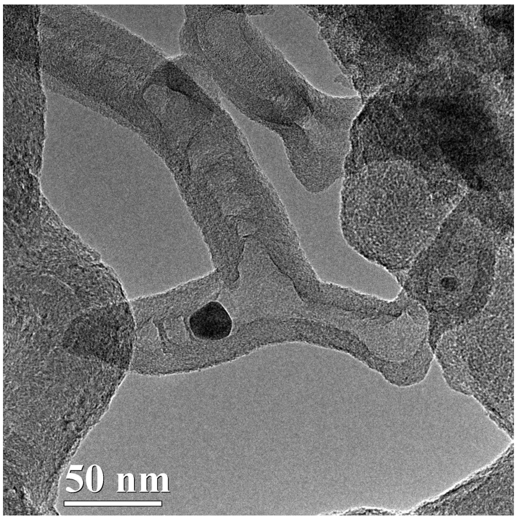


Рис. 4. Нанотрубка с двумя центрами роста

Необычен характер роста углеродной нанотрубки – наблюдается рост в 2 стороны, хотя обычно углеродные частицы растут в одну сторону. Вероятно, это можно связать с тем, что пересыщенная углеродом частица металла, на которой идет отложение углерода, распалась на две, и рост нанотрубки пошел в двух направлениях. Частицы, инициирующие, рост, представляет собой кристаллы железа или карбида железа, размером ~ 20 нм. Точно установить фазу не удалось. Было обнаружено много инкапсулированных частиц, также содержащих железо или карбид железа. Размеры частиц из железа или карбида железа составляли 10-50 нм, нарастающий на них углерод может увеличивать диаметр частиц в 2-8 раз.

Углеродные отложения на самой спирали содержат в своем составе хром и алюминий, которых нет в отложениях на стенках реактора. Это может свидетельствовать, что в процессе пиролиза метана фехралевый сплав сегрегирует с образованием кристаллов железа (и карбидов железа), на которых затем отлагается углерод. При распаде сплава в состав железо содержащих кристаллов могут входить в качестве модифицирующих элементов хром и алюминий. В отличие от частиц, содержащих металлическое железо, частицы содержащие хром, алюминий и оксид железа не активны в углеродообразовании. Так, в частице состава 68,8 % Fe, 25,3 % O, 0,5 % Cr и 5,5 % примесей (частица образована смесью FeO с Fe_2O_3), углерод не содержится даже в следовых количествах (рис.5 спектр 1). Частица (рис. 5 спектр 2), содержащая 44,5 % Fe, 11,8 % O, 6,4 % Cr, 1,3 % Ca, 11,6 % Si, 11,8 % Al (металлическое железо и оксиды алюминия и кремния) включает 12,6 % C. Частицы, обнаруженные в составе углеродных отложений, сильно отличаются по составу и способности к углеродообразованию.

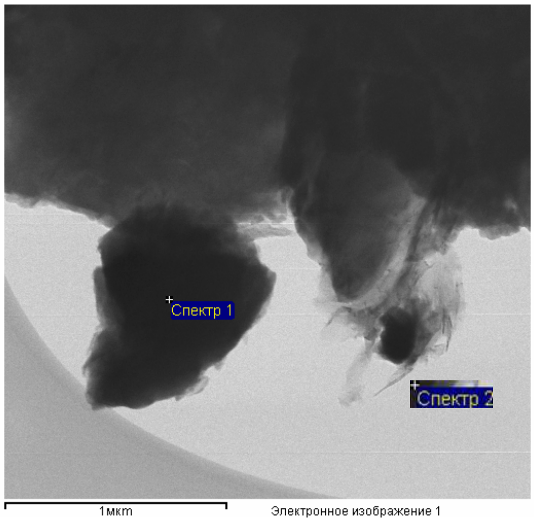


Рис. 5. Частица, обнаруженная в углеродных отложениях на поверхности катализатора

Таким образом, фехралевый катализатор подвергается углеродной коррозии, которая активно протекает на поверхности и в приповерхностном слое и менее активно, вследствие затрудненной диффузии в объеме катализатора. Углеродообразование происходит только на частицах металлического железа.

В результате углеродной коррозии и выноса материала катализатора в окружающее спираль пространство резко снижается прочность катализатора и его каталитические характерстики.

Цитируемая литература

[1] Qi. Sun, Yo. Tang, G. R. Gavalas. Methane Pyrolysis in a Hot Filament Reactor, *Energy & Fuels*, № 14, pp. 490 – 494, **2000.**

[2] Евланов С.Ф., Лавров Н.В. Научные основы каталитической конверсии углеводородов, с. 210—232, **1977.**

Кинетическое моделирование процесса дегидрирования метилбутенов в изопрен с подводом энергии параллельной экзотермической реакции

Каримов[1,2] Э.Х., Касьянова[1,2] Л.З., Даминев[2] Р.Р., Каримов[2] О.Х.

[1]ОАО «Синтез-Каучук», г. Стерлитамак, ул. Техническая, 14
[2]Филиал ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке, г. Стерлитамак, пр. Октября, 2

khasanich@mail.ru

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов по своим масштабам занимают исключительное положение в нефтехимической промышленности, так как важнейшие мономеры для синтетических каучуков – изобутилен, изопрен и стирол – получают в основном методами дегидрирования [1].

Для реакции дегидрирования метилбутенов в изопрен было предложено большое количество катализаторов. К одним из таких катализаторов относятся катализаторы на основе окиси железа. Их характерной особенностью является устойчивость к воздействию водяного пара [2].

Процесс проходит в адиабатических реакторах на стационарном слое катализатора. В промышленных условиях при прохождении смеси и водяного пара через слой катализатора вследствие высокого эндотермического эффекта реакции температура реакционной смеси падает на 30 – 50 оС. Это понижение температуры является причиной более низких выходов диенов по сравнению с дегидрированием в изотермических условиях

Для компенсации энергетических затрат рассматривается активация экзотермических процессов. Среди возможных реакций между компонентами сильный тепловой эффект имеет реакция горения водорода, образующегося за счет процессов дегидрирования, регенерации катализатора, крекинга углеводородов.

Для представления эффективности предложенного процесса разработана кинетическая модель дегидрирования метилбутенов в изопрен и горения водорода в адиабатическом реакторе. Кинетику реакции смоделировали на основе предложенной четырехстадийной схемы превращений процесса дегидрирования углеводородов C_5 на катализаторе К-24И [3]. В расчетах учитывалось понижение температуры на каждом участке слоя за счет реакции дегидрирования, увеличения температуры за счет выгорания кокса и горения водорода в соответствии с его постепенным образованием, изменение давления, линейной скорости движения потока. Для каждого слоя производился перерасчет кинетических констант и скоростей каждой реакции.

Таблица 1. Расчетные значения концентраций компонентов (%масс.) при различных вариантах загрузки катализаторов дегидрирования олефинов и окисления водорода.

Компоненты	Массовая доля окисленного водорода от всего образованного водорода						
	0,0 %	загрузка 1		загрузка 2		загрузка 3	
		1,0%	3,0%	10 %	100 %	1,0%	10,0%
i-C_5H_{12}	0,97	0,97	0,97	0,97	0,96	0,97	0,96
i-C_5H_{10}	43,19	39,49	31,15	40,66	29,94	42,14	31,19
i-C_5H_8	33,18	35,68	40,82	34,78	40,63	33,9	40,68
H_2	1,84	1,79	1,81	1,9	2,33	1,84	2,06
Прод. крек.	3,71	4,29	5,76	4,12	6,2	3,87	5,7
CO_2	3,94	4,65	6,45	4,44	7,0	4,14	6,38
n-C_5H_{12}	6,58	6,57	6,52	6,56	6,47	6,57	6,51
n-C_5H_{10}	6,58	6,57	6,52	6,56	6,47	6,57	6,51
ВП*, %	**40,43**	**43,71**	**50,7**	**42,56**	**50,76**	**41,37**	**50,54**
ВР*, %	**85,36**	**84,65**	**82,69**	**84,68**	**81,1**	**85,16**	**82,53**
Т верха**, ^oC	620	620	620	620	620	620	620
Т низа**, ^oC	598,2	618,9	659,9	604,4	632,4	603	644,7

Примечания: *ВП и ВР – выход изопрена на пропущенное и разложенное сырье соответственно.
**Т верха и Т низ – температура верха и низ слоя катализатора.

Моделирование процесса осуществляли с различной степенью окисления водорода при различных загрузках катализаторов дегидрирования и окисления водорода:

1) смешанная загрузка катализаторов по всему слою катализатора;
2) смешанная загрузка катализаторов в верхней части реактора (15% от всего слоя), далее только катализатор дегидрирования;
3) смешанная загрузка катализаторов только в средней части реактора (в зоне от 50 % до 65 % от всего слоя

катализатора). К середине слоя катализатора образуется около 80 % водорода.

Результаты расчетных значений концентраций компонентов приведены в таблице 1.

Согласно таблице 1 оптимальной активностью катализатора окисления водорода при смешенной загрузке по всему слою катализатора (загрузка 1) является 3 % (ВП = 50,7%; ВР = 82,69%). При дальнейшем увеличении активности произойдет завышение температурного режима в реакторе. При загрузке 2 оптимальным режимом является 100 % взаимодействие водорода (ВП = 50,76%; ВР = 81,1%). Однако, для таких высоких результатов необходима большая концентрация кислорода в реакторе (что недопустимо при нагревании углеводородов). При окислении водорода в средней части реактора (загрузка 3) активность катализатора окисления водорода 10 % показывает максимальный выход изопрена и допустим для сохранения температурного режима (ВП = 50,54%; ВР = 82,53%).

Таким образом, из трех вариантов загрузки катализаторов окисления водорода и дегидрирования олефинов самым эффективным является смешенная загрузка по всему слою катализатора с эффективностью работы катализатора окисления 3 %.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Тюряев И.Я. Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования. - «Наукова думка», **1973**.

[2] Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. - Л. «Химия», **1973**.

[3] Бокин А.И. Дегидрирование метилбутенов в изопрен с использованием оксидных железокалиевых катализаторов. Дисс. канд. техн. наук. – Уфа, **2004**.

Каталитическое обезвреживание газов при разложении маточных растворов синтеза азида натрия

Островский Ю.В. [1], Заборцев Г.М. [1], Лыскова М.Ф. [2]

[1]Новосибирский филиал ОАО «ГСПИ» - Новосибирский «ВНИПИЭТ», г. Новосибирск, ул. Б.Хмельницкого, 2
[2]Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск, пр. К.Маркса, 20

ost@vnipiet-nsk.ru

На ОАО «НМЗ «ИСКРА» в процессе производства азида натрия по методу Тиле [1] образуются маточные растворы, подлежащие обезвреживанию, содержащие гидразин, азид натрия и этиловый спирт

Известные методы очистки от азотсодержащих соединений, основанные на поглощении гидразина химическим сорбентом [2] или обезвреживания гидразина кислородом воздуха [3] не обеспечивают нужного результата. Присутствие этилового спирта в данных стоках обуславливает высокое значение ХПК стоков.

Для очистки маточных растворов производства азида натрия предполагается трёхстадийный процесс - селективное окисление гидразина пероксидом водорода, подкисление и последующую отдувку воздухом азотистого водорода (HN_3) и этилового спирта.

Целью исследований было установление условий, при которых обеспечивается глубокое каталитическое окисление смеси паров этилового спирта и азотистого водорода кислородом воздуха до безвредных компонентов.

В исследованиях использовали выпускаемый отечественной промышленностью алюмомеднохромовый катализатор ИКТ-12-8 [4]. Данный катализатор используется для очистки промышленных газовых выбросов от примесей летучих органических веществ, доступен, имеет высокую каталитическую активность, механическую прочность, устойчивость к каталитическим ядам и длительный срок службы.

Лабораторная установка для исследования каталитического окисления паров этилового спирта и азотистого водорода состояла из воздушного компрессора, сатуратора, каталитического реактора, шахтной печи и блока управления температурой печи.

Стабильную концентрацию паров этилового спирта и азотистого водорода получали путем подачи воздуха в термостатированный сатуратор, заполненный подкисленным до pH = 1-1,5 раствором маточных растворов при t = 60 °С.

Результат экспериментов по каталитическому окислению паров этилового спирта кислородом воздуха в диапазоне температур t = 170 – 350 °С, на катализаторе ИКТ–12–8 [4], объемной скорости W = 10000 час$^{-1}$ и концентраций паров этилового спирта до 2,0 г/м^3 представлен на рис. 1.

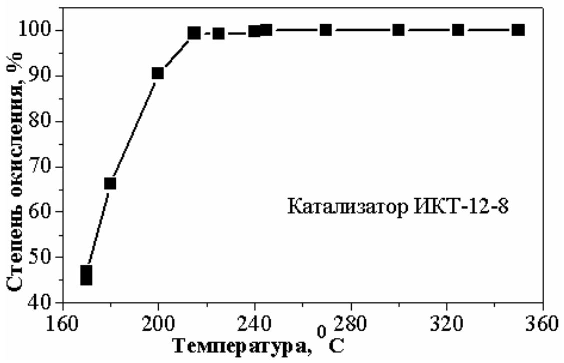


Рис. 1 Окисление паров этилового спирта на катализаторе ИКТ-12-8

Полученные результаты свидетельствуют о высокой эффективности окисления паров этилового спирта при t ≥ 250 ºC.

Эксперименты по изучению влияния концентрации паров этилового спирта на степень его окисления кислородом воздуха проводили на катализаторе ИКТ-12-8 в диапазоне концентраций C_{C2H5OH} = 1,5 – 23,0 г/м^3 при температуре t = 250 °C и объемной скорости W = 10000 час$^{-1}$. Результат экспериментов представлен на рисунке 2.

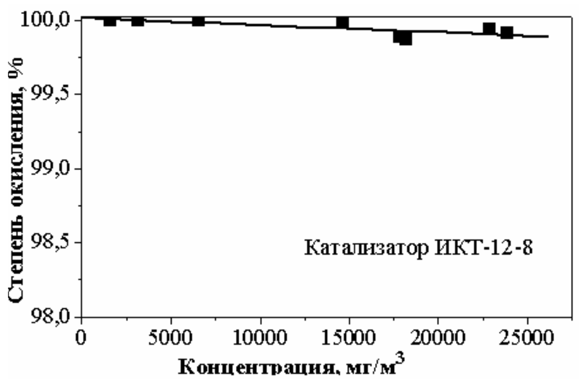


Рис. 2 Влияние концентрации паров этилового спирта на степень его окисления на катализаторе ИКТ-12-8 при t = 250 °C и W = 10000 час$^{-1}$

Одновременно с парами этилового спирта происходит каталитическое окисление паров азотистого водорода до азота и паров воды при минимальной генерации оксидов азота (< 5 мг/м^3).

Таким образом, на катализаторе ИКТ–12–8 обеспечивается практически полное окисление смеси паров этилового спирта и азотистого водорода при t = 250 - 300 °C, исходной концентрации паров этилового спирта C_{C2H5OH} = 10 - 15 г/м^3 и азотистого водорода C_{HN3} = 3-5 г/м^3, при объемной скорости W = 10000 час$^{-1}$

Процесс каталитического окисления паров этилового спирта и азотистого водорода можно проводить в стационарном каталитическом реакторе со спиральным теплообменником, имеющем высокую степень рекуперации тепла [5].

Азотистый водород и этиловый спирт имеют низкие температуры кипения ($t_{кип\ HN3}$ = 37 °C и $t_{кип\ C2H5OH}$ = 78,3 °C) [6], что позволяет проводить их отдувку воздухом из водных растворов при t = 50 – 60 ºC в эффективном массообменном аппарате – пенно-струйном скруббере [7].

В экспериментах по отдувке использовали маточные растворы производства азида натрия с содержанием этилового спирта 10 % масс. Расход газов в пенно-струйном скруббере составлял 30 – 35 м^3/час, расход орошающего раствора 0,3 – 0,35 м^3/час.

Для стабилизации концентрации паров этилового спирта в отходящей парогазовой смеси использовали дозированную подачу маточных растворов в бак пенно-струйного скруббера. Результаты отдувки представленные на рис. 3 свидетельствуют о возможности получения стабильной концентрации паров этилового спирта при низких ХПК обработанного раствора.

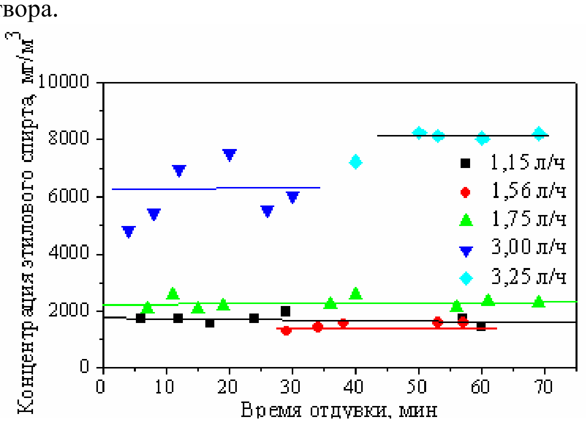


Рис. 3. Результаты отдувки паров этилового спирта в пенно-струйном скруббере при t = 60 °C

Остаточная концентрация этилового спирта не превышала C_{C2H5OH} = 0,29 г/л.

Комплексная аппаратурно-технологическая схема процесса обработки подкисленных маточных растворов производства азида натрия представлена на рис. 4.

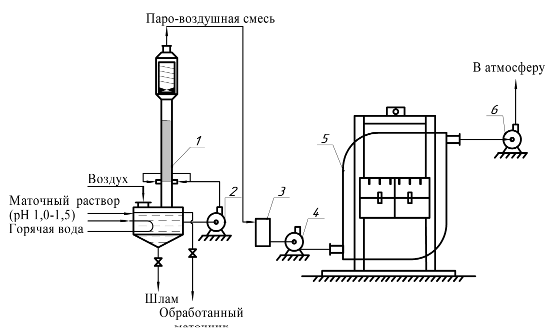


Рис. 4 Аппаратурно-технологическая схема процесса обработки подкисленных маточных растворов: 1 - пенно-струйный скруббер, 2 - насос, 3 - туманоуловитель, 4, 6 – побудители расхода воздуха, 5 – каталитический реактор.

Для оптимальной работы каталитического реактора (без перегрева катализатора) необходимо поддерживать постоянной концентрацию окисляемых паров в газах на уровне < 10 г/м^3.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Багал Л.И. Химия и технология инициирующих взрывчатых веществ. – М.: Машиностроение, **1975**.

[2] Авторское свидетельство СССР № 1551655 МПК^7 C02F 1/28, Способ очистки водных растворов от гидразина.- Опубл. 23.03.**1990**.

[3] Гоголашвили Э.Л., Молгачева И.В., Исаков А.А. Обезвреживание гидразина в сточных водах. –Теплоэнергетика.- **2001**.- № 11.- С. 937-944.

[4] Попова Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, **1991**, 175 с.

[5] Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Николаев А.И. и др. Абсорбционно-каталитическое обезвреживание газового выброса стерилизационной камеры.- ЭКИП.- 9.- **2006**.-С.42-43.

[6] Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П. Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии.-Киев: Наукова думка.-**1987**.

[7] Ю.В. Островский, Г.М. Заборцев, А.А Трипольская., Ж.Х. Эпоян. Пенно-барботажный аппарат. Патент РФ № 2317846 от 06.02.2006г. Опубл. 27.02.08г. Бюлл. № 6.

Опытные испытания нанесённых Pd-Zn/Al_2O_3 и Pd-Co/Al_2O_3 катализаторов селективного гидрирования ацетилена

Назаров М.В., Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Герасимова А.В., Ламберов А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань, ул. Лобачевского, 1/29

Maksim.Nazarov@ksu.ru

Исходная хвостовая ЭЭФ производства ОАО "Нижнекамскнефтехим" содержит до 83,0 масс. % этилена и около 2,0 масс. % ацетилена, уровень которого перед полимеризацией необходимо понизить до значения 3 ppm. Примеси ацетилена обычно удаляются двумя методами: экстракция с использованием органических растворителей, таких как ДМФА (N,N-диметилформамид) или NMП (N-метилпирролидон), и конверсия этилена селективным гидрированием ацетилена, используя Pd катализаторы.

Два фактора являются ключевыми в оценке процесса гидрирования. Первый - селективность по этилену, то есть, доля этилена произведенного при гидрировании ацетилена, и второй – межрегенерационный пробег катализатора, который лимитируется образованием олигомеров (C_{4+}) во время реакции.

Для достижения высокой селективности Pd катализаторов в производстве этилена в литературе упоминаются различные добавки, такие как Ag, Ni, Cu, Pb, Tl, Cr, и K. Роль добавок, или промоторов селективности, как вообще полагают, состоит из двух факторов: геометрический и электронный. Например, Leviness и др. сообщили о росте селективности по этилену после добавления меди, который как они предложили, был связан с геометрическим эффектом. Таким образом, внедрение меди в Pd матрицу сокращает число мультикоординационных центров Pd ответственных за диссоциативную адсорбцию ацетилена и также подавляет формирование β-PdH фазы; оба разрушительны для селективности по этилену. С другой стороны Huang и др. сообщили об улучшении селективности на промотированных серебром Pd катализаторах, предполагая, что увеличение электронной плотности d-уровня Pd после добавления Ag приводило к повышению селективности.

В задачу данной работы входил подбор оптимальных параметров процесса и отработка режимов гидрирования ацетилена до этилена на катализаторах Pd-Zn/Al_2O_3 и Pd-Co/Al_2O_3 с использованием в качестве исходного сырья ЭЭФ для оценки возможности их дальнейшего промышленного применения.

Опытные испытания катализаторов проводили на пилотной установке завода "Этилена" ОАО "НКНХ" в одном, а затем и в двух адиабатических реакторах проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Общая масса катализатора в реакторе составляла около 20 кг (20л). Процесс гидрирования проводили при варьировании температуры на входе в реактор в диапазоне от 20 до 60°C, нагрузке по сырью от 1500 до 3000ч$^{-1}$, мольном соотношении водорода к ацетилену (1,0-2,0):1,0, постоянном давлении в системе 21,0 кгс/см^2.

В ходе опытных испытаний Pd-Zn/Al_2O_3 катализатора определены оптимальные технологические параметры гидрирования ЭЭФ с концентрацией ацетилена до 1,8% масс. При давлении в системе 21,0 кгс/см^2, объемной скорости подачи углеводородного сырья 2500 ч$^{-1}$, мольном соотношении водорода к ацетилену 1,1÷1,0 и концентрации монооксида углерода 3-4 ppm конверсия по ацетилену составляет 98,3% при селективности по этилену равной 85,1% в достаточно мягких температурных условиях 30 °C.

Для увеличения конверсии ацетилена рекомендовано использование Pd-Co/Al_2O_3 катализатора по последовательной двухреакторной схеме с промежуточным охлаждением гидрогенезата, с добавлением в поток монооксида углерода для очистки углеводородных фракций, содержащих до 2% масс. ацетилена. Проведение гидрирования в газовой фазе при давлении в системе 21,0 кгс/см^2, концентрации монооксида углерода 6-8 ppm, скорости подачи сырья 1500 ч$^{-1}$, соотношении H_2 : C_2H_2 на первой стадии 1,1 : 1,0 моль/моль, соотношении H_2 : C_2H_2 на второй стадии 1,4 : 1,0 моль/моль позволяет достичь 100 % конверсию ацетилена с максимальной селективностью по этилену 49,2%.

Применение в качестве промотора катализатора цинка и кобальта позволит снизить себестоимость производства катализатора селективного гидрирования ацетилена.

Регенерация хромалюминиевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (хладон-125)

Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И.

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

Petrov@catalysis.ru

Окислительная регенерация закоксованных катализаторов является высоко экзотермичным процессом. Перегрев может приводить к необратимой потере каталитической активности. Прогнозирование максимальной температуры в слое катализатора является актуальной задачей и может быть осуществлено математическим моделированием [1]. Однако математическая модель содержит параметры, которые могут различаться для разных катализаторов.

Целью настоящей работы является определение численных значений константы скорости горения кокса и энергии активации для хромалюминиевого катализатора синтеза хладона-125.

Образцы дезактивированного катализатора были исследованы двумя независимыми методами: дифференциальным термическим анализом и термогравиметрией (ДТА и ТГ) и регенерацией в лабораторном реакторе.

Для определения константы скорости и энергии активации из данных ДТА и ТГ (зависимость массы образца от времени) была использована следующая модель:

$$\frac{dg}{dt} = -k_0 \cdot exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T(t)}\right) \cdot g \cdot y_0 \qquad (1)$$

где g – концентрация кокса, кг/кг; E_A – энергия активации, ккал/моль; k_0 – предэкспоненциальный множитель, 1/(атм·мин); y_0 – концентрация кислорода, % (об.), t – время проведения анализа, мин; $T(t)$ – зависимость температуры образца от времени, полученная в ходе исследования, °К.

Данные (зависимость концентрации O_2 на выходе из реактора), полученные в процессе регенерации образцов закоксованного катализатора в лабораторном реакторе, обрабатывались с использованием модели изотермического реактора идеального вытеснения:

$$\begin{cases} \dfrac{dg}{dt} = -k \cdot g \cdot y \\ \dfrac{dy}{dz} = -k \cdot B_m \cdot \tau \cdot g \cdot y \end{cases} \qquad (2)$$

где τ – время контакта, мин; z – безразмерная длина слоя, м/м; B_m = 22,4·ν_0·ρ_k/M_c; ν_0 – стехиометрический коэффициент расходования кислорода, моль/моль; ρ_k – плотность катализатора, кг/м^3; M_c – молярная масса кокса, кг/моль.

Для модели (2) были получены линеаризованная зависимость концентрации кислорода y_1 на выходе из реактора (3), позволяющая найти константу скорости горения кокса, и аналитическое решение (4), с помощью которого определялась начальная концентрация кокса:

$$-\frac{1}{y_0} \cdot ln\left(\frac{y_0}{y_1} - 1\right) = k \cdot t + A \qquad (3)$$

$$\begin{cases} g(z,t) = \dfrac{g_0}{1 + \dfrac{exp(k \cdot y_0 \cdot t) - 1}{exp(k \cdot B_m \cdot \tau \cdot g_0 \cdot z)}} \\ y(z,t) = \dfrac{y_0}{1 + \dfrac{exp(k \cdot B_m \cdot \tau \cdot g_0 \cdot z) - 1}{exp(k \cdot y_0 \cdot t)}} \end{cases} \qquad (4)$$

В результате исследований регенерации катализатора двумя независимыми методами были определены константа скорости горения кокса и энергия активации. Численные значения определяемых параметров достаточно близки для различных методов, что является основанием для прогнозирования максимальной температуры в слое катализатора в промышленном реакторе.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Reshetnikov S.I., Ostrovsky N.M., Litvak G.S., Sobyanin V.A., Davydov N.A., Ilyin A.N., *Abstracs XV Inter. Conf. on Chem. Reactors*, pp. 259-261, **2001.**

Процесс получения нановолокнистого углерода и водорода каталитическим пиролизом пропана на Ni-содержащих катализаторах при давлениях выше атмосферного

Попов М.В., Шибаев А.А., Шинкарев В.В., Соловьев Е.А., Кувшинов Г.Г.

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

popovmaxvik@gmail.com

Существует ряд традиционных промышленных способов получения водорода. На сегодняшний день основным 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.

Однако, экологические проблемы в мире диктуют промышленности искать другие способы получения водорода. В настоящее время все большее внимание уделяется альтернативному способу получения водорода и ценного нановолокнистого углерода (НВУ) разложением газообразных углеводородов (преимущественно метана) с использованием катализаторов, содержащих металлы VIII группы (Fe, Ni, Co, Pd) [1]. Коммерческая эффективность данной технологии обусловлена перспективами использования НВУ, обладающего уникальными физико-химическими свойствами [2, 3, 4].

Анализ литературы показывает, что наиболее эффективными катализаторами для пиролиза углеводородов являются Ni-содержащие катализаторы [5, 6]. Также установлено, что проведение процесса под давлением позволяет увеличить суммарные выходы по водороду и углероду [7]. Литературные данные указывают на существование большого разнообразия устройств установок для проведения низкотемпературного каталитического пиролиза углеводородов.

Наиболее распространенные виды установок включают в себя реактор с подогреваемой подложкой, вертикальный с неподвижным или «кипящим» слоем, вертикальный и горизонтальный с виброожиженым слоем.

В последнее время все больше внимания уделяется реакторам барабанного типа. Реактор такого типа позволяет более удобно осуществить непрерывное действие установки, при этом обеспечиваются почти все преимущества реактора с «кипящим» слоем: равномерность прогрева стенок и слоя катализатора. Однако существуют и свои недостатки: при давлении выше атмосферного всегда существует угроза утечки газа через уплотнения между подвижными частями реактора (обеспечивающими вращение), а так как установка работает при повышенных температурах с взрывоопасным газом, то работа становится крайне небезопасной.

Экспериментальная часть

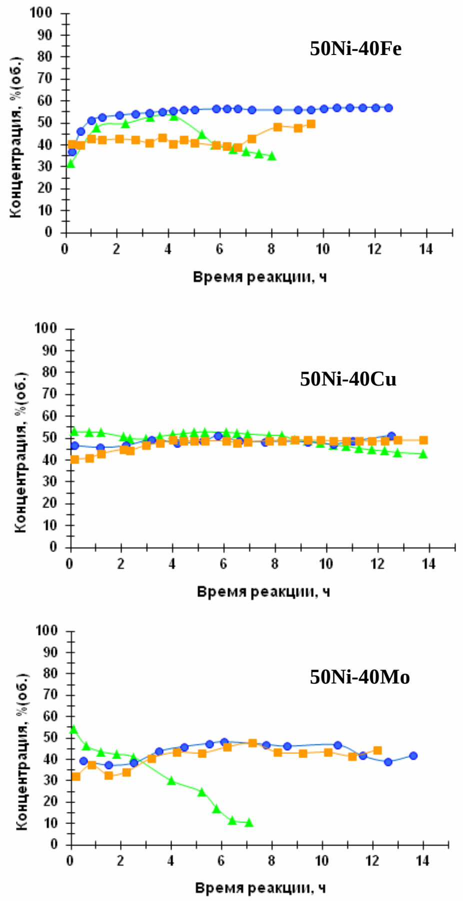
Были проведены экспериментальные исследования процесса пиролиза пропана на Ni-содержащих катализаторах различного состава при температуре 600 °С при различных давлениях. В качестве сырья использовали пропан (99.9 об.%). Эксперименты проводили в лабораторном металлическом трубчатом вертикальном реакторе при удельном расходе углеводородного газа 100 л/ч на 1 г катализатора. Расход газа контролировался автоматическим расходомером, концентрации газообразных продуктов пиролиза измерялись при помощи газового хроматографа, а давление регулировалось с помощью регулятора обратного давления. Варьируемыми параметрами процесса были состав катализатора и давление в реакторе (таблица 1).

Таблица 1. Параметры каталитического разложения пропана.

Обозначение катализатора	Состав катализатора	Давление, атм.
50Ni-40Cu	50 вес.% Ni-40 вес.% Cu/SiO2	1; 3; 5
50Ni-40Fe	50 вес.% Ni-40 вес.% Fe/SiO2	1; 3; 5
50Ni-40Mo	50 вес.% Ni-40 вес.% Mo/SiO2	1; 3; 5
50Ni-40Co	50 вес.% Ni-40 вес.% Co/SiO2	1; 3; 5

Наилучшими показателями по выходу водорода обладают катализаторы 50Ni-40Cu и 50Ni-40Fe (рис.1). При этом концентрации водорода достигают значений 50 - 55 об. % при рассматриваемых давлениях. Однако при проведении процесса при атмосферном давлении наблюдается процесс дезактивации катализатора.

Следует отметить, что характер зависимостей изменения концентраций продуктов реакции для катализаторов 50Ni-40Mo и 50Ni-40Co отличен от характера аналогичных зависимостей для катализаторов 50Ni-40Cu и 50Ni-40Fe в процессе пиролиза пропана при одних и тех же давлениях и температурах. Указанные различия, вероятно, связаны с зависимостью свойств активных центров от состава катализатора и, как следствие, с различием механизмов реакций, протекающих на катализаторах, содержащих различные металлические компоненты.



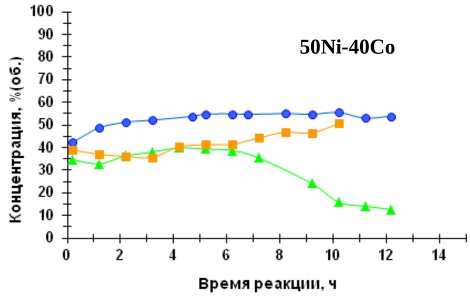


Рис. 1. Изменение объемных концентраций водорода в зависимости от времени реакции при различных давлениях - 1 атм.; - 3 атм.; - 5 атм.

Для процесса каталитического пиролиза углеводородов на Ni-содержащих катализаторах на кафедре технологических процессов и аппаратов НГТУ была спроектирована установка, которая позволяет проводить процесс каталитического разложения при условии стабильности температуры в зоне реакции за счет интенсивного перемешивания катализатора и смешения входящего свежего газа со средой внутри реактора до его контакта с катализатором (обеспечивается газоструйным инжектором, установленным внутри реактора вдоль его продольной оси).

Сама установка состоит из реактора, привода и печи. Вращение реактора реверсивное. Это позволяет сделать соединения герметичными и проводить процесс при давлении выше атмосферного. Реактор вращается неравномерно, с переменным ускорением. Такая техника вращения дополнительно улучшает перемешивание слоя катализатора, а значит тепло- и массообмен.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G.G. Kuvshinov, Yu.I. Mogilnykh, D.G. Kuvshinov, Kinetics of carbon formation from CH_4–H_2 mixtures over a nickel containing catalyst, *Catal. Today*, vol. 42 (3), 357, **1998**.

[2] V.V. Shinkarev, A.M. Glushenkov, D.G. Kuvshinov and G.G. Kuvshinov. New effective catalysts based on mesoporous nanofibrouscarbon for selective oxidation of hydrogen sulfide. // Applied Catalysis B: Environmental, **2009**. –V. 85. –P. 180–191

[3] Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G. Structural changes in carbon nanofibers induced by ball milling // Carbon. **2012**. Vol. 3. P. 1090–1098.

[4] Changes in the properties of fibrous nanocarbons during high temperature heat treatment. / G.G. Kuvshinov, I.S. Chukanov, Y.L. Krutsky, V.V. Ochkov, V.I. Zaikovskii, D.G. Kuvshinov // Carbon. **2009**. Vol. 47. P. 215 -225.

[5] E.A. Solovyev, D.G. Kuvshinov, D.Yu. Ermakov, G.G. Kuvshinov, Production of hydrogen and nanofibrous carbon by selective catalytic decomposition of propane. Int. J. Hydrogen Energy, vol. 34 (3), 1310, **2009**.

[6] 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.

[7] М.В. Попов, Е. А. Соловьев, Г. Г. Кувшинов. Влияние давления на процесс получения водорода каталитическим пиролизом метана в присутствии Ni-Cu // Материалы IV Всероссийской конференции по химической технологии, Т. 3, С.547-549, **2012**.