

Всероссийская конференция с международным участием

Каталитические технологии
защиты окружающей среды
для промышленности и транспорта



ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Санкт-Петербург
11-14 декабря 2007 года

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
Центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург
Федеральное агентство по науке и инновациям РФ
Научный совет по катализу Отделения химии и наук о материалах РАН
Научный совет по теоретическим основам химической технологии РАН
Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору РФ
Санкт-Петербургский научный центр РАН*

**Всероссийская конференция
с международным участием
«КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ДЛЯ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ТРАНСПОРТА»**

Санкт-Петербург, 11-14 декабря 2007 года

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Новосибирск - 2007

Финансовую поддержку конференции оказал:

**РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ**



Программный комитет:

В.Н. Пармон – председатель	ИК СО РАН, Новосибирск
В.В. Лунин – зам. председателя	МГУ, Москва
А.В. Путилов – зам. председателя	ГНЦ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
Г.Ф. Терещенко – зам. председателя	Президиум СПбНЦ РАН, Санкт-Петербург
В.К. Донченко	Центр экологической безопасности РАН, Санкт-Петербург
Н.М. Данченко	Завод автомобильных катализаторов ФГУП УЭХК, Новоуральск
С.С. Иванчев	СПбФ ИК СО РАН, Санкт-Петербург
З.Р. Исмагилов	ИК СО РАН, Новосибирск
Б.М. Ласкин	ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
А.М. Мазгаров	ВНИИУС, Казань
А.С. Носков	ИК СО РАН, Новосибирск
З.П. Пай	ИК СО РАН, Новосибирск
В.И. Панчишный	ООО НПП «ЭкоНАМИ», Москва
А.И. Петрик	Комитет природных ресурсов и охраны окружающей среды администрации Новосибирской области, Новосибирск
Б.В. Путин	ФГУП «ТамбовНИХИ», Тамбов
М.А. Родкин	BASF Catalyst LLC, США
Г.В. Сакович	ИПХЭТ СО РАН, Бийск
В.Г. Систер	Московский государственный университет инженерной экологии, Москва
Э.Г. Теляшев	ГУП ИНХП РБ, Уфа
В.Ф. Третьяков	ИНХС РАН, Москва
А.Г. Тумановский	ВТИ, Москва
В.В. Чебыкин	ФГУП ЭНПО «Неорганика», Электросталь

Организационный комитет:

А.С. Носков – председатель	ИК СО РАН, Новосибирск
З.Р. Исмагилов – зам. председателя	ИК СО РАН, Новосибирск
Н.Г. Зубрицкая – зам. председателя	ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
Н.В. Беспрозванных	ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
А.Н. Загоруйко	ИК СО РАН, Новосибирск
В.И. Мануйлова	ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
В.А. Чумаченко	ИК СО РАН, Новосибирск
Т.В. Замулина – секретарь	ИК СО РАН, Новосибирск

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

СОВРЕМЕННЫЙ НАУЧНЫЙ УРОВЕНЬ РАЗРАБОТОК ПО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ МОБИЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ

М. Родкин, А. Блатов*, С. Алешин*

BASF Catalyst LLC, USA, E-mail: mikhail.rodkin@basf.com

**ЗАО «БАСФ», E-mail: Sergey.Aleshin@basf.com,
alexander.blatov@basf.com*

Ужесточение законодательного регулирования экологических параметров автомобильной техники требует развития разработок каталитических систем очистки отработавших газов. Современный катализатор – синергия новых материалов, архитектурных решений и комплексных испытаний на моторных и роликовых стендах, а также симуляторах. Современные задачи в разработке нейтрализаторов ОГ – увеличение стойкости к старению каталитического слоя и влиянию биотоплива на выбросы вредных веществ. Выбор архитектуры системы очистки ОГ дизельных двигателей зависит как от параметров работы дизеля, длительности действия стандарта и необходимостью дальнейшей модернизации системы.

Оптимизация параметров системы окислительного катализатора и сажевого фильтра (DOC+CSF) позволяет достичь высокой эффективности и снижения стоимости системы. Применение новых материалов в катализаторе селективного восстановления оксидов азота (SCR), расширяет область его применения.

Стратегическая цель – разработка лучшего решения для рынка и лидирующего для потребителя продукции.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ ТОПЛИВ. ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

З.Р. Исмагилов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова,
просп. Академика Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия,
Fax: +7-383 3306219, E-mail: ZRI@catalysis.nsk.su*

Беспламенное каталитическое сжигание является перспективным методом увеличения эффективности сжигания топлива и снижения вредных выбросов. В этом процессе реакции окисления топлива протекают на поверхности катализатора при относительно низких температурах, обеспечивая полную конверсию топлива в продукты глубокого окисления и предотвращая образование оксидов азота.

У представителей всех научных школ (Мороока, Япония; О.В. Крылов, Москва; Г.И. Голодец, Киев; Г.К. Боресков, В.В. Поповский, Новосибирск) были популярны корреляционные подходы на основе экспериментальных данных. В последние 20 лет теория и практика каталитического сжигания топлив развивается во многих лабораториях мира с применением более современных экспериментальных методов. Периодически проводятся международные конгрессы по каталитическому сжиганию – «Workshops on Catalytic Combustion». Внимание исследователей посвящено синтезу новых активных катализаторов и применению каталитического сжигания топлив в различных устройствах.

В докладе будут приведены результаты цикла исследований механизма реакций окисления водорода, отдельных классов органических соединений, в частности кислородсодержащих – спиртов и азотсодержащих соединений с применением кинетических, изотопных и физических методов. Включая изучение методом ЭПР процесса образования радикалов на поверхности катализатора и продолжения гомогенной реакции наряду с чисто гетерогенными реакциями на поверхности.

В Институте катализа СО РАН на основании многолетних фундаментальных исследований созданы десятки катализаторов и разработаны четыре вида технологий и аппаратов для каталитического сжигания:

1. Каталитические генераторы тепла

В каталитических генераторах тепла (КГТ) окисление топлива происходит на поверхности гранул специальных оксидных катализаторов, поддерживаемых в псевдооживленном состоянии в потоке топливо-воздушной смеси и продуктов горения. Отвод тепла из слоя производится через теплообменные поверхности, находящиеся в слое, или путем прямого контакта катализатора с рабочим телом.

Применение КГТ наиболее эффективно в следующих процессах:

- нагрев и испарение жидкостей, теплоснабжение;
- термообработка и сушка порошковых материалов, в том числе угля;
- каталитическое обезвреживание высококонцентрированных газовых выбросов и органических отходов с утилизацией тепла;
- сжигание низкокалорийных ископаемых топлив, непригодных для факельного сжигания;
- пиролиз и газификация биомассы.

Наши новые разработки в этой области направлены на уничтожение опасных органических отходов, таких как крайне токсичное жидкое ракетное топливо 1,1-диметилгидразин и смешанные радиоактивные органические отходы, содержащие радионуклиды, путем их каталитического сжигания в КГТ.

2. Каталитические теплогенераторы КТГ

Разработана технология и установка двухстадийного каталитического сжигания углеводородных топлив. На первой стадии осуществляется факельное сжигание газа в условиях богатой смеси $\alpha \leq 0,95$, обеспечивающих минимальное образование «термических» оксидов азота. Затем горячие топочные газы разбавляются дополнительным количеством воздуха и подаются во вторую камеру, где установлена каталитическая кассета, набранная из гексагональных сотовых блочных катализаторов. Тепловые генераторы данного типа мощностью от 10 до 500 кВт могут быть успешно использованы для обогрева различных помещений: теплиц, складов, гаражей, цехов; для подкормки растений диоксидом углерода и для создания защитной атмосферы в овощехранилищах. Коэффициент полезного использования теплоты для данной разработки составляет не менее 99%. Теплицы ОАО «Приобский» 4-ый сезон отапливаются нашими КТГ.

ПЛ-2

3. Бытовые каталитические обогреватели помещений

Для обогрева бытовых помещений разработаны каталитические нагревающие устройства, работающие на газообразном углеводородном топливе (природный газ и пропан-бутан). В этих аппаратах используются катализаторы на волокнистом алюмосиликатном носителе (камин Термокат-1), или оксидные катализаторы на многоканальном керамическом носителе (Термокат-2 и 3).

Оригинальной конструкцией и использованием высокоэффективных катализаторов достигается полное сжигание топлива (КПИ – 100%) и обеспечивается содержание примесей (CO , NO_x , C_xH_y) в продуктах сгорания ниже санитарных норм. Тепловая мощность серийно выпускаемых аппаратов в пределах 2.5-3 кВт.

4. Применение каталитических камер сгорания в малых газотурбинных установках (ГТУ) для децентрализованного энергоснабжения

Первоначально концепция использования каталитического сжигания в газовых турбинах была предложена в середине семидесятых годов. Прошедшие годы показали перспективность предложенной концепции, позволяющей радикально снизить выбросы загрязняющих атмосферу продуктов неполного сгорания (CO , HC) до значений ниже 10 ч.н.м., и, что особенно важно, концентрацию NO_x до ~3 ч.н.м. Нарастающим темпом возрастает и количество патентов, направленных на совершенствование характеристик каталитических камер сгорания. В США разработана и доведена до стадии коммерческого продукта энергетическая газотурбинная установка мощностью 1,5 МВт с каталитической камерой сгорания.

Суммируя полученные наши совместные результаты, можно утверждать, что исследования, выполненные в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН и в Центральном институте авиационного моторостроения им. П.И. Баранова (ЦИАМ) показали возможность создания на базе отечественных технологий обладающих уникальными экологическими характеристиками эффективных каталитических камер сгорания для современных газотурбинных установок регенеративного цикла, предназначенных для использования в децентрализованном энергоснабжении.

Автор благодарен за поддержку грантами РФФИ р98Сибирь, 98-03-03047, 98-03-03045; INTAS 99-1044 и МНТЦ 1678 при выполнении отдельных частей этой работы.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Г.Б. Манелис

*Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Московской обл., пр. ак. Н.Н. Семенова, д.1,
E-mail: manelis@icp.ac.ru*

В настоящее время широко развиваются работы по использованию в тепловой энергетике для частичной замены природного газа и мазута различного рода альтернативными топливами. Одновременно в России и ряде ведущих мировых держав планируется в ближайшей перспективе наряду с развитием атомной энергетике резкое увеличение добычи и использования угля. В качестве альтернативных топлив рассматриваются различные виды топлив, в первую очередь биотоплива растительного происхождения, илы, горючие сланцы, битуминозные пески, различного рода промышленные и бытовые отходы.

Использование твердых горючих в современных технологических схемах обладает рядом недостатков, которые сдерживают расширение их применения. К ним, в первую очередь, относятся относительно низкий коэффициент полезного действия соответствующих устройств, пределы устойчивого горения высокосолевых и влажных горючих, образование токсичных продуктов горения, требующих чрезвычайно дорогих очистных сооружений. Предварительная газификация позволяет в значительной мере решить эти проблемы. Однако, большинство методов газификации обладает низким энергетическим КПД и во многих случаях требует значительных энергозатрат. Использование фильтрационного горения в сверхadiaбатических режимах позволяет проводить процесс с рекордно высокими значениями КПД (до 95 %), газифицировать разнообразные твердые горючие с высоким содержанием золы (до 90 %) без дополнительных энергозатрат и при последующем сжигании полученного продукт-газа в обычных энергетических устройствах, на несколько порядков снизить образование токсичных продуктов горения: окиси углерода и окислов азота и серы, хлора, полиароматических соединений и диоксинов, вынос в атмосферу пыли и тяжелых металлов.

Сказанное удастся реализовать на основе развития современной теории фильтрационного горения и представлений о механизме образований при горении токсичных продуктов.

Приложение этих исследований легли в основу ряда энергосберегающих и экологически чистых технологий в цветной металлургии для получения синтез-газа и водорода.

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Тумановский А.Г., Аничков С.Н.

Всероссийский теплотехнический институт, Москва

E-mail: vti@cnt.ru

На долю тепловой энергетики в России приходится ~ 16 % объема загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу от промышленных предприятий и транспорта. В настоящее время относительно благополучное положение дел с воздействием на окружающую среду при производстве энергии на ТЭС объясняется в основном значительной долей природного газа в топливном балансе. Однако при повышении выработки энергии и планируемом увеличении доли угля в топливном балансе РАО «ЕЭС России» экологические проблемы существенно обострятся. Особенно актуальными эти проблемы стали после принятия Законов «Об охране атмосферного воздуха» (1999 г.) и «Об охране окружающей среды» (2002 г.), в которых впервые в практику природоохранной деятельности в законодательном порядке введены такие понятия, как экологическая нагрузка на природную среду, экологические и технические нормативы.

При разработке современных энергетических установок в тесной взаимосвязи рассматриваются проблемы повышения их экономичности и снижения вредных выбросов.

С наиболее высокими технико-экономическими показателями обеспечить требуемую эффективность золоулавливания и отпуск золы потребителю как на действующих, так и на вновь строящихся ТЭС можно с помощью многопольных горизонтальных электрофильтров. При ужесточении требований к улавливанию тонких фракций летучей золы (стандарты РМ 10 и РМ 2.5) необходим переход от сухих электрофильтров к новым аппаратам, позволяющим более эффективно при приемлемых затратах улавливать субмикронные частицы рукавными фильтрами или гибридными аппаратами, состоящими из ступени электроочистки и ступени фильтрации, и даже мокрыми электрофильтрами.

Для снижения выбросов в атмосферу оксидов азота на котлах используются, прежде всего, технологические мероприятия. Наибольшие успехи по снижению выбросов NO_x достигнуты на газомазутных котлах: за счет внедрения технологических методов на действующих и вновь сооружаемых котлах выбросы оксидов азота удается снизить 30÷40 мг/м³ при сжигании природного газа и 150÷250 мг/м³ при сжигании сернистого мазута.

Особенно трудно снизить образование NO_x , при сжигании малореакционных топлив в пылеугольных котлах с жидким шлакоудалением. На котлах, сжигающих АШ и тощий уголь, содержание NO_x в дымовых газах составляет 1200–1500 мг/м³.

Там, где не удастся с помощью технологических методов снизить концентрацию NO_x до требуемого уровня, необходимо применение установок азотоочистки. Перспективу промышленного применения имеют в основном две азотоочистные технологии: селективного некаталитического восстановления (СНКВ) и селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота. В России эксплуатируются только 2 установки СНКВ, сооруженные на котлах ТП-87 Тольяттинской ТЭЦ по проекту ВТИ.

При необходимости глубокой очистки дымовых газов от NO_x (до 90 %) целесообразно применение СКВ – установок, однако катализаторы, пригодные для использования в энергетике, в РФ в промышленном масштабе не производятся.

Для снижения оксидов серы при техперевооружении ТЭС России или сооружении новых угольных блоков следует использовать мокрые известковые и аммиачно-сульфатные или упрощенные мокро-сухие технологии.

В 2003 г. ведущими отраслевыми институтами разработана «Экологическая программа РАО «ЕЭС России», основной целью которой является снижение негативного воздействия электростанций на окружающую среду.

Реализация программы техперевооружения, введение технических нормативов выбросов для действующего оборудования позволит в перспективе к 2010 г. сократить выбросы загрязняющих веществ в целом на ~ 1200 тыс. тонн год. Это обеспечит намеченный энергетической стратегией рост выработки электроэнергии и тепла, без увеличения выбросов золы и оксидов азота относительно 2000 г.

Выводы:

1. Экологический приоритет для тепловых электростанций должен стать наиболее актуальным, так как он может обеспечить и экономические выгоды в будущем. Надо усилить коммерческую политику по стимулированию рынка экологического производства энергии и тепла.
2. Для выполнения экологического законодательства и программы сдерживания техногенного влияния ТЭС на окружающую среду при увеличении выработки энергии должны быть в ближайшее время внедрены высокотехнологические установки (ПГУ и ГТУ на природном газе, угольные блоки мощностью 300÷80 МВт с $\eta = 43\div 46\%$,

ПЛ-4

котлы с ЦКС, ПГУ с газификацией угля), освоена промышленная эксплуатация новых природоохранных технологий, внедрены мероприятия по снижению вредных выбросов на действующих ТЭС.

3. Должна быть разработана федеральная программа по сокращению негативного воздействия электроэнергетики на окружающую среду, в которой определены основные экологические проекты и источники финансирования природоохранных мероприятий на ТЭС.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

А.С. Носков, Н.М. Добрынкин

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: noskov@catalysis.ru

Промышленные стоки сложного и переменного состава характерны для предприятий нефтехимии, органического синтеза, пищевой промышленности, машиностроения (нанесение лакокрасочных покрытий) и др. Одним из наиболее эффективных и универсальных методов очистки стоков от растворенных в них токсичных соединений является процесс каталитического окисления растворенных в воде токсикантов кислородом в жидкой фазе при повышенных давлениях и температуре. Такой метод пригоден для очистки различных стоков, содержащих примеси в концентрациях от 10 до 100 г/л по ХПК.

Впервые метод жидкофазного окисления предложен и запатентован в Швеции в 1911 году, а его широкое промышленное применение начато на рубеже 1930-1940 гг. Фредерик Циммерман создал технологию производства синтетического ванилина жидкофазным окислением (при 160 °С) лигносульфоновых кислот при обезвреживании сульфидно-щелочных стоков бумажной фабрики. Дальнейшее развитие технологии позволило расширить область применения для деструктивного окисления различных органических материалов в водных средах. Процесс нейтрализации промышленных сточных вод осуществлялся при температуре 540-565 F (280-320 °С) и давлении 100-210 атм. Преимуществами процесса беспламенного водного окисления по сравнению с традиционным сжиганием является исключение образования и выбросов в окружающую среду таких продуктов окисления, как оксиды серы, оксиды азота, диоксины, фураны и пепел.

Использование катализаторов (в основном, гомогенных на основе соединений Cu^{2+}) позволило расширить круг нейтрализуемых веществ и существенно снизить образование вредных вторичных продуктов окисления. На сегодня в мире действует около 400 установок жидкофазного окисления сточных вод (и отработанного или очистных сооружений), работающих при температурах 200-320 °С на предприятиях лесохимического, нефтехимического, химического, фармацевтического профиля и нейтрализующих сульфидные, фенольные, хлор-фенольные,

ПЛ-5

орга̀но-азотистые, орга̀но-фосфорные и металлоорганические соединения.

В последние годы достигнут качественно новый этап в развитии основ приготовления катализаторов для процессов жидкофазного окисления – созданы твердые низкотемпературные катализаторы с высокой устойчивостью в агрессивных средах. Новые каталитические системы обладают повышенной активностью и селективностью в отношении образования нетоксичных продуктов (CO_2 , N_2) при окислении органических веществ и позволяют существенно снизить температуру и давление процесса очистки (до 150-250 °C и 20-50 атм. соответственно),

В качестве базовых катализаторов для жидкофазного окисления используются пористые углеродные материалы, либо нанесенные катализаторы на основе углеродных носителей. В качестве активного компонента катализаторов жидкофазного окисления применяют преимущественно драгметаллы – Pt, Ru, оксиды металлов – Fe_2O_3 , CeO_2 , MnO_2 , либо смешанные композиции – $\text{Ru}+\text{CeO}_2$.

В качестве примеров можно привести использование жидкофазных каталитических для обезвреживания ряда промышленных стоков.

1. Очистка лютерных сточных вод при производстве этилового спирта.

Данный вид стоков характеризуется широким набором (более 10-15 соединений) различных кислородсодержащих органических соединений (прежде всего спиртов, альдегидов, сложных эфиров и кислот) при суммарном содержании примесей 0,4 г/л по ХПК. Для очистки таких стоков с эффективностью 96-98% процесс проводят при давлении 20-30 атм, температурах 150-180 °C в течение 40-60 мин.

2. Очистка щелочных сульфидных стоков.

Проведение каталитического окисления сульфида натрия в промышленных стоках проводят при температурах 110-130 °C при давлении 10-15 атм. Это позволяет обеспечить глубину очистки стоков от N_2S на уровне 99,9% путем его окисления в сульфат натрия с селективностью 97%.

3. Очистка сточных вод от азотсодержащих соединений.

Проблема окислительной очистки сточных вод от азотсодержащих соединений (анилин, аммиак, ацетонитрил, диметилформамид и др.) осложняется образованием вторичных загрязнителей (например, оксидов азота). К катализаторам предъявляются дополнительные требования по селективности окисления этих соединений в азот. При температурах 250-260 °C,

давлениях 25-30 атм. удастся обеспечить практически полное превращение наиболее трудноокисляемых соединений (аммиак, диметилформамид) в молекулярный азот или CO_2 и N_2 . При окислении ацетонитрила образуется закись азота с селективностью до 25%.

4. Жидкофазное окисление хлорсодержащих соединений в сточных водах.

Жидкофазное окисление хлорорганических соединений предъявляет жесткие требования к стабильности как катализаторов, так и носителей. В качестве примера приведем окисление хлороформа и дихлорэтана при температурах 220-240 °С и давлении 20-25 атм. На специальном синтетическом углеродном материале марки «Сибунит» в качестве продуктов окисления образуются только CO_2 и HCl .

5. Очистка низкоконцентрированных растворов от органических соединений.

Удаление органических соединений осуществляется в адсорбционно-каталитическом режиме. На первой стадии процесса сточные воды пропускают через слой адсорбента – катализатора при нормальной температуре (15-25 °С) и давлении (1 атм). Очистка стоков происходит за счет адсорбции соединений на поверхности твердого адсорбента-катализатора. При насыщении адсорбента-катализатора улавливаемыми соединениями и появлении этих соединений в очищаемой воде осуществляют подъем температуры и давления до 200-250 °С и 25-30 атм. соответственно. При этом происходит окисление адсорбированных соединений до углекислого газа и воды. После охлаждения адсорбент-катализатор готов для повторного использования. Время адсорбции составляет обычно 20-30 часов, а окислительная регенерация происходит за 1,0÷1,5 часа. Такой метод весьма эффективен для очистки воды от фенола.

Заключение

Жидкофазное каталитическое окисление является высокоэффективным процессом утилизации промышленных сточных вод. Созданное новое поколение гетерогенных катализаторов позволяет управляемо превращать большинство окисляемых веществ в экологически безопасные продукты в водных растворах при температурах 100-240 °С и давлении 10-50 атм. Технология очистки может быть реализована как в варианте непрерывного процесса, так и в варианте периодической сорбции с последующим окислением в водной фазе.

ПЛ-6

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АДсорбЦИОННОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ И КОЛЛЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ ПОРАЖАЮЩИХ ФАКТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

Путин С.Б., Самарин В.Д.

ОАО «Корпорация «Росхимзащита»,
392680 Тамбов, Моршанское шоссе, 19,
E-mail: nihi@tambovnihi.ru

Исторический аспект решения проблемы защиты человека от поражающих факторов химической и биологической природы.

Очистка воздуха от боевых отравляющих веществ (БОВ) с помощью активированных углей. Разновидности БОВ по признаку физической сорбции активированными углями. Необходимость введения импрегнантов в активированные угли. Механизмы фильтрационной очистки воздуха от БОВ различных классов с использованием активированных углей. Появление новых разновидностей БОВ, в том числе «разрушителей углей».

Каталитическое окисление как технология нейтрализации БОВ: плюсы и минусы. Сравнительный анализ различных технологий очистки воздуха от БОВ по данным фирмы Pall Corporation (США).

Технология CATOX (catalytic oxidation). Технология PTF (post treatment filtration). Исследования фирмы Honeywell (США).

Каталитическое действие неорганических перекисных соединений. Исследования в области создания самодезагазирующихся и самодезинфицирующихся материалов для средств защиты кожных покровов человека и полевых убежищ палаточного типа.

Нейтрализация вредных примесей в пирохимических генераторах кислорода с помощью катализаторов.

Катализаторы как элемент системы очистки и регенерации воздуха в космических скафандрах.

Катализаторы как элемент системы очистки и регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения гермозамкнутых обитаемых объектов различного базирования.

Технологии циклических адсорбционных процессов при переменных давлении и/или температуре. Другие разновидности

циклических адсорбционных процессов, их преимущества перед процессами однопроходной фильтрации воздуха.

Регенерируемые адсорбенты на углеродной и минеральной основе.

Создание установок регенеративной фильтрации воздуха на основе технологии короткоциклового безнагревной адсорбции в США (фирмы Pall Corporation, Air Technology Group, Guild Associates Inc.) и Великобритании (Domnick Hunter, Aircontrol Technologies Ltd., Pall Aerospace).

Создание установок регенеративной фильтрации воздуха на основе твёрдых аминов.

**ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЕ И НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ
ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ: ПРОБЛЕМЫ И
НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ**

Соловьянов А.А.

*Комитеты ТПП и РСПП по природопользованию и экологии,
Москва, E-mail: soloviyanov@rinet.ru*

Формирование законодательной и нормативно-правовой базы природоохранной деятельности в России происходило на фоне резких политических и экономических изменений. При плановой экономике снижение выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, сбросов загрязненных сточных вод в поверхностные водоемы, объемов образования и утилизации отходов происходило в результате выполнения предприятиями директивных документов, решение проблем энерго- и ресурсосбережения осуществлялось за счет нормирования выделяемых предприятиям ресурсов и сырья. Переход к рыночной экономике повлек за собой потребность в разработке и внедрении экономических механизмов регулирования и стимулирования природоохранной деятельности. Однако разработка новых «правил игры» влекла за собой необходимость привлечения значительных финансовых средств, которыми до настоящего времени так и не располагают соответствующие ведомства и заинтересованные структуры. В результате природоохранная законодательная и нормативно-правовая база Российской Федерации представляет собой причудливую смесь директивных установок и достаточно слабо разработанных экономических рычагов управления. Даже по самым скромным оценкам около 60% документов, которыми пользуются надзорные органы и предприятия, устарели и не соответствуют нынешним социально-экономическим условиям и научно-техническому уровню развития экономики. Базовые федеральные законы в природоохранной сфере «Об охране окружающей среды», «Об охране атмосферного воздуха», «Об отходах производства и потребления» и др., имеющие рамочный характер, нуждаются в кардинальной корректировке, тем более, что многие заложенные в них нормы достаточно произвольно трактуются заинтересованными ведомствами. Итоговая оценка природоохранной нормативной базы может быть суммирована следующим образом:

1. Противоречивость и несоответствии современным социально-экономическим условиям и научно-техническому уровню развития промышленности;
2. Избыточность требований к природопользователям и большой объем необходимой для отчетности документации;
3. Произвол надзорных органов при формулировании требований в ведомственных нормативных документах;
4. Несогласованность требований различных надзорных органов;
5. Отсутствие гармонизации с международной нормативной базой;
6. Высокая коррупционность.

Перспективы развития и совершенствования нормативной базы в настоящее время могут связаны с разработкой и внедрением принципиально новых подходов, основанных на экономических механизмах управления и стимулирования, сокращающих, в частности, административные барьеры и произвол ведомств. Для этого следует сосредоточиться на:

1. Разработке и внедрении технических регламентов;
2. Внедрении наилучших доступных технологий;
3. Развитии систем страхования ответственности владельцев производств, связанных с обращением с отходами (в том числе экологического страхования);
4. Развитии сертификации систем управления природоохранной деятельностью (экологического менеджмента);
5. Стимулировании роста социальной ответственности бизнес-сообщества

При этом следует понимать, что разработка и реализация новых методов и механизмов управления может быть осуществлена только на фоне опережающего развития инновационной сферы, необходимой для обоснования принимаемых решений.

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: zagor@catalysis.ru*

В последнее время весьма актуальной стала разработка новых каталитических процессов, использующих катализаторы на основе стекловолоконистых носителей. Такие катализаторы представляют собой благородные металлы, введенные в весьма малых количествах (0.01-0.05 % вес.) в кремнеземную стекломатрицу. Проведенные исследования показали, что эти материалы проявляют уникальные каталитические свойства в ряде химических реакций. Кроме того, их оригинальная геометрическая форма, высокая механическая прочность и гибкость в организации структурированных слоев позволяет реализовать принципиально новые варианты осуществления каталитических процессов.

В докладе обсуждаются перспективные технологии для решения проблем защиты окружающей среды и ресурсосберегающего природопользования на основе стекловолоконистых носителей, в частности для:

- очистки промышленных газовых выбросов от токсичных органических соединений;
- утилизации хлорорганических отходов;
- утилизации диоксида серы и сероводорода;
- очистки автомобильных выхлопов;
- кондиционирования дымовых газов ТЭЦ для повышения эффективности пылеулавливания в электрофильтрах;
- ресурсосберегающих и малоотходных процессов химического нефтехимического синтеза (селективное гидрирование ацетиленов, производство этилена из метана, синтез винилхлорида и др.).

Показана высокая эффективность и высокие рыночные перспективы таких технологий.

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА В РОССИИ. ОПЫТ, СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ, ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Данченко Н.М., Порсин А.В.

*ФГУП «Уральский электрохимический комбинат»,
Новоуральск, ул. Дзержинского, 2, uvv88@uier.ru*

В настоящее время автомобилестроение и автотранспорт являются основными потребителями нефти и других природных ресурсов и одним из главных источников загрязнения атмосферы. Автомобильный парк в России неуклонно растет и по прогнозу может увеличиться с 27 млн. автомобилей в 2006 году до 37 млн. в 2010 году. Концепция развития автомобильной промышленности России предусматривает поэтапную интеграцию российских автопроизводителей в мировой автомобильный рынок и гармонизацию экологических показателей отечественных автомобилей с Международными экологическими нормами на основе Правил ЕЭК ООН. В России законодательно ограничение эмиссии на уровне норм Евро-2 для легковых автомобилей введено в 2006 году. Согласно техническому регламенту установлено введение норм Евро-3 в 2008 году, норм Евро-4 – в 2010 году, норм Евро-5 – в 2014 году. Единственным средством, позволяющим эффективно улучшать экологические показатели автомобиля, остается оснащение автомобильного транспорта каталитическими нейтрализаторами.

Первым в России производителем каталитических нейтрализаторов отработавших газов автомобилей – Завод автомобильных катализаторов УЭХК. Начав свои разработки в 1989 году, УЭХК и сегодня остается единственным в России промышленным предприятием, которое системно и эффективно работает в направлении разработки катализаторов и развития технологий. Разработка конструкций нейтрализаторов и оптимизация состава катализаторов производится при непосредственном участии специалистов автозаводов с использованием испытательной и исследовательской базы УЭХК.

Одной из наиболее серьезных движущих сил разработки более эффективных катализаторов является необходимость снижать цену нейтрализатора, дополнительно усугубляющаяся ростом цен на такие драгоценные металлы, как платина и родий. Это приводит к повышению требований к свойствам других компонентов катализатора. Разработка более эффективных и термостабильных

катализаторов позволяет уменьшить объем активной зоны, снизить загрузку драгоценных металлов, увеличить долговечность катализатора, снизить стоимость нейтрализатора и автомобиля для потребителя, снизить выброс вредных веществ.

Снижение эмиссии вредных веществ автомобиля возможно за счет более раннего вступления катализатора в работу после запуска двигателя. Это может быть достигнуто перемещением нейтрализатора ближе к двигателю. В предельном случае это нейтрализатор, конструктивно объединенный с выпускным коллектором двигателя, так называемый катколлектор. Однако, при этом усиливается термическое старение катализатора из-за увеличения рабочей температуры на несколько сотен градусов, достигающей при нагруженных режимах двигателя 1000 °С и более. Установлено, что при температуре более 1000 °С наночастицы благородных металлов становятся очень подвижными и способны мигрировать на расстояния в несколько десятков микрон. Это приводит к изменению взаимодействия компонентов катализатора друг с другом, изменению кислородной емкости, механизмов каталитических реакций. Другой путь решения проблемы «холодного» старта – применение более эффективных катализаторов при размещении нейтрализатора под днищем автомобиля. Такое решение реализовано на автомобиле ВАЗ 21214 «Нива» в экспортном исполнении под нормы Евро-4, действующие в Европе.

Еще одним фактором, ограничивающим долговечность катализатора, является его отравление каталитическими ядами. Исследования состояния катализатора после эксплуатации в автомобиле показывают наличие Pb, S, P, Zn. Серьезной проблемой является также качество топлива, которое зачастую служит источником каталитических ядов Fe и Mn, использующихся в качестве антидетонационных присадок в топливо и «пришедших на замену» Pb.

Тем не менее, за последнее десятилетие ситуация позитивно изменилась. За этот период фактически решена сложная проблема перехода на неэтилированный бензин. Улучшение процесса сгорания топлива за счет совершенствования конструкции двигателя, электронной системы управления двигателем, а также использование новых решений при конструировании нейтрализаторов и разработка новых катализаторов на базе материалов, обладающих высокой кислородной емкостью и стабильностью, позволяет оснащать автомобили современными системами нейтрализации, удовлетворяющие нормам Евро-2, Евро-3, Евро-4.

КД-3

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОСОБООПАСНЫХ И СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Зубрицкая Н.Г., Ласкин Б.М., Подопригора В.П.*,
Авдокунин М.В.**

ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербурге,
пр. Добролюбова, 14, fominarscac@mail.ru

*ЗАО «Химгортехнология», Санкт-Петербург

**ООО «Термохимтех», Москва

В сообщении предпринята попытка анализа ситуации в одной из областей экологического катализа – очистке газов промышленных производств от опасных специфических соединений.

Отмечается, что химический комплекс современной России, представленный, в основном, предприятиями, созданными более 20 лет назад, не отвечает современным требованиям защиты окружающей среды по отходам и по выбросам в атмосферу.

В последние годы усилиями разработчиков новых каталитических систем и школы окислительного катализа заложены основы решения многих проблем очистки выбросов промышленных предприятий от массовых загрязнителей: оксидов азота, СО и ряда органических веществ: углеводородов, ароматических соединений, диметилформамида и пр., при этом продолжается эксплуатация экологически опасных производств с особоопасными загрязнителями.

В ряду этих загрязнителей – хлорсодержащие органические соединения, образующиеся в многотоннажных производствах поливинилхлорида или эпихлоргидрина, и особотоксичные азотсодержащие соединения от производств компонентов жидкого ракетного топлива.

Интерес к последним дополнительно обусловлен принятой Россией Программой уничтожения химического оружия.

В сообщении приводятся некоторые результаты работ по очистке газов от компонентов жидкого ракетного топлива: диметилгидразина (НДМГ) и нитрозодиметиламина (НДМА) для промышленных установок и хранилищ.

1. Изучен метод адсорбционно-каталитического обезвреживания НДМГ, изучена динамика сорбции продукта и макрокинетика процесса его каталитического окисления. Результаты работы опытной установки позволили рекомендовать этот метод для локальных установок,

- хранилищ, при ликвидации аварийных газовых выбросов при значительных концентрациях НДМГ.
2. Для обезвреживания паров НДМГ с концентрацией до 40 мг/л предлагается использовать метод каталитического окисления на медьсодержащих катализаторах при 200°C. Использование смешанных катализаторов Cu-Mn позволяет достигать 100% превращения НДМГ при образовании следовых количеств оксида азота и предельно допустимых концентраций аммиака.
 3. Наиболее сложным является процесс очистки газов от нитрозодиметиламина (НДМА). Это обусловлено низкими значениями ПДК (0,01 мг/м³), в сочетании с его высокой термостабильностью. Изучен процесс каталитического обезвреживания малых концентраций НДМА окислением. Установлен состав продуктов окисления, предложен механизм процесса, обнаружена зависимость состава реагентов от природы катализатора. В присутствии низкоконцентрированного медного катализатора при 200°C достигается полное окисление НДМА, для нейтрализации образующихся при этом окислов азота используется двухслойный катализатор.

КД-4

ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Терещенко Г.Ф., Фёдоров М.П., Донченко В.К., Жеско Т.Е.

*Санкт-Петербургский научный центр РАН,
199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 5*

Инновационные проекты интегрируют результаты фундаментальных и прикладных исследований. Успех реализации проектов зависит от многих причин: глубины научной проработки, актуальности выбранного направления, профессиональности в маркетинговой политике. Для мегаполисов весьма актуальной проблемой является охрана окружающей среды. Петербург не является исключением, а потому неудивительно, что многие из инновационных проектов, осуществляемых в городе, имеют отношение к экологии.

Один из проектов – утилизация метана городских свалок. Предложена гибкая схема: автоматизированный биореактор, вырабатывающий в стационарном режиме 40-60% метана, стадия очистки биогаза, процессор. Получаемый синтез-газ может направляться либо непосредственно в двигатель, либо после стадий грубой и тонкой очистки от окиси углерода в топливный элемент. В проекте используются разработки Петербургского политехнического университета, Физико-технического института им. Иоффе, Института катализа им. Борескова, Института нефтехимического синтеза, ВНИИЭФ (г. Саров). Реализация инновационного проекта планируется на одном из полигонов Петербурга.

Другой проект относится к разработке дистанционных автоматизированных биоэлектронных систем ранней диагностики и предупреждения угроз экологической безопасности. Выбор был сделан в пользу биологического метода, способного в интегрированном виде выявлять и прогнозировать любые негативные изменения качества воды. В качестве биомаркёров выбраны бентосные животные. В НИЦЕБ РАН разработан лазерный волоконно-оптический метод регистрации и анализа вариабельности сердечного ритма (метод вариационной пульсометрии) и соответствующие электронно-измерительные и программные средства. Новая система работает в комплексе с химико-аналитической аппаратурой в режиме реального времени и реализована на сооружениях первого подъёма водопроводных станций Водоканала Петербурга.

Известно, какую опасность представляют используемые в трансформаторах полихлорированные бифенилы. Их преимущество при эксплуатации – биологическая и химическая устойчивость, затем переходит в недостаток. Необходим дешёвый и эффективный метод обезвреживания. Учитывая, что основной задачей является удаление хлора, в проекте использован метод карбонилирования карбонилем кобальта. Сокатализатором в реакции использованы эпоксидные соединения, позволяющие вести процесс в весьма мягких условиях. Метод опробован в опытном масштабе, что позволяет проектировать серийные модули. В результате реакции получаются в зависимости от состава исходной смеси ароматические кислоты, их эфиры и амиды. Полученные продукты успешно опробованы в производстве красителей, пигментов, ингибиторов коррозии, присадок к битумам.

КД-5

ЖИДКОФАЗНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф.

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья»

*ОАО «ВНИИУС», Казань, 420045, ул. Н. Ершова, д.35 А,
E-mail: vniius@tbit.ru*

Основным способом уменьшения выбросов оксидов серы и сернистых соединений в атмосферу является глубокая очистка углеводородного сырья и топлив. Так, по Евростандартам пропан-бутановая фракция должна содержать не более 5 ppm общей серы, а автобензины – не более 50 ppm.

Во «ВНИИУС» разработан одностадийный процесс очистки легкого углеводородного сырья (ЛУВС) от $H_2S+RSH+CO_2+CS_2$. В экстракторе происходит гидролиз CO_2 и поглощение H_2S , RSH катализаторным комплексом (КТК) с образованием сульфида и меркаптидов натрия. Сероуглерод, в основном, реагирует со спиртами с образованием ксантогенатов. В регенераторе в присутствии гомогенного катализатора ИВКАЗ происходит окисление меркаптидов с образованием дисульфидов, а ксантогенаты окисляются до диксантогенатов. При этом происходит полная регенерация КТК.

Для очистки бензина каталитического крекинга от меркаптанов C_5-C_8 разработан адсорбционно-каталитический способ. Адсорбентом служит углеродно-волоконный материал с нанесенным на него катализатором ИВКАЗ. Регенерация адсорбента производится окислением меркаптанов до дисульфидов воздухом при температуре 50-80°C, а дисульфиды отмываются очищенной гексановой фракцией.

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

**Булгаков И.А., Голосман Е.З.*, Третьяков В.Ф.,
Бурдейная Т.Н., Лермонтов А.С.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский проспект, 29, E-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

**Новомосковский институт азотной промышленности,
Тульская обл., Новомосковск, ул. Кирова, 11,
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru*

Основные способы уменьшения токсичности выбросов в атмосферу базируются на каталитических реакциях. Реакция селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода до азота является одним из перспективных способов удаления их из отходящих газов. Поэтому в последнее время много внимания уделяется разработке катализаторов для этой реакции.

В работе проблема очистки газовых выбросов от токсичных компонентов решалась на основе скрининга свойств ряда промышленных катализаторов и их механических смесей в реакциях, которые в их присутствии ранее не исследовались и являются для этих катализаторов новыми. К основным достоинствам промышленных катализаторов, прежде всего, относятся: высокие эксплуатационные характеристики, наличие банка данных их свойств, существование отработанных промышленных способов приготовления, недефицитность.

В промышленном катализе особое внимание уделяется изучению различных эффектов, позитивно влияющих на активность катализатора, таких как промотирование, инициирование и других. При изучении селективного восстановления NO углеводородами на промышленных катализаторах НТК-10 и Ni-Cr-оксидном был обнаружен эффект сверхаддитивного увеличения каталитической активности на механических смесях катализаторов по сравнению с индивидуальными.

Проведенные испытания каталитического нейтрализатора на основе механической смеси катализаторов НТК-10 и Ni-Cr-оксидного в процессе очистки выхлопных газов карбюраторного двигателя автомобиля ГАЗ от токсичных соединений показали, что в режиме работы реального двигателя серийного производства на стандартных углеводородных топливах обеспечивается снижение

УД-1

содержания CO и CH_x до 0.6 и 0.06 об.% соответственно при нормативах по ГОСТ 2.0 и 0.1 об.% при максимальной нагрузке двигателя. При этом не отмечено снижение активности разработанного каталитической системы после пробега автомобилем 10000 км.

Тестирование разработанной каталитической композиции на модельной газовой смеси (NO – 280 ppm, CH_4 – 0,2 об.%, CO – 500 ppm, O_2 – 8,1 об.%, N_2 до 100 об.%), отвечающей составу выпускных газов газопоршневого агрегата для электростанций с дизельным двигателем, работающих на природном газе, свидетельствует, что максимальная конверсия оксидов азота 85% достигается при объемной скорости 10000 ч^{-1} в интервале температур 350-400 °С и 75% при 20000 ч^{-1} . Добавление в исходную смесь дополнительного количества восстановителя – метана (суммарное содержание метана в газе составляет 0.4 об.%) позволяет добиться увеличения конверсия NO_x в N_2 до 88-98% при $20\ 000 \text{ ч}^{-1}$.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТАХ

Решетиловский В.П.*, Статюха Г.А., **Безносик Ю.А.**,
Примиская С.А.

*Национальный Технический Университет Украины «КПИ»,
Украина, Киев-56, пр. Победы, 37, 03056, post@ntu-kpi.kiev.ua*

**Technisch Universität Dresden, Germany, 01187 Dresden,
Nöthnitzer Str. 46, wladimir.reschetilowski@chemie.tu-dresden.de*

В настоящее время существует сильное социальное требование на эффективное решение экологических проблем, вызванных выбросами большого количества газов NO_x в результате сгорания угля, природного и нефтяного топлива. Дальнейшее увеличение выбросов оксидов азота, может привести до необратимых последствий в глобальном масштабе.

До сих пор, очистку газа от NO_x осуществляли путем абсорбции газа водными растворами активных веществ. Но такие процессы требуют больших затрат энергии для регенерации обогащенного растворителя при высокой температуре, и возникает проблема коррозии. Альтернативой есть адсорбция и СКВ (селективно каталитическое восстановление) оксидов азота до азота на адсорбенте. Но СКВ процесс требует значительных эксплуатационных и экономических затрат, и не лишен такого большого недостатка как отравления катализатора оксидом серы.

С химической точки зрения, цеолиты - наиболее перспективный материал для удаления NO_x за счет высокой активности и селективности при достаточно низкой цене.

Для успешного проектирования и управления процессами очистки газов необходимо чтобы была понятна динамика процесса и предусмотренные характеристические кривые, которые характеризуют процесс при разных специфических условиях. Математическая модель процесса адсорбции играет важную роль в достижении цели проектирования процесса, определении оптимальных условий проведения процесса, уменьшение экономических и энергетических затрат.

Разные модели процесса адсорбции газов приведены в литературе. Разновидность математических моделей связана с разным представлением состояния термодинамического равновесия, материального баланса в адсорбенте и на его поверхности и тем какие были сделаны допущения. Большинство

УД-2

из них не подвергаются непосредственному решению, нуждаются в значительных упрощениях, вследствие чего их применение для описания процесса адсорбции сильно ограничивается. Такие модели не являются универсальными и могут использоваться лишь для описания конкретного процесса. Нашей целью была разработка новой математической модели, которая бы в полной мере и адекватно могла описать процесс очистки газов от NO_x на цеолитах и поддавалась непосредственному решению.

Математическая модель процесса адсорбции оксидов азота на фиксированной насадке агломерированных частичках цеолита была построена на основе уравнения материального баланса i -го шара по твердой и газовой фазе с использованием уравнения для нахождения степени адсорбции выведенного для дифференциального реактора, в предположении, что адсорбция - изотермическая; зависимость степени адсорбции от мольной доли NO линейная; диффузия веществ - незначительная; теплоемкостью адсорбированного газа на адсорбенте в сравнении с теплоемкостью адсорбата можно пренебречь.

Как указано в литературе Y -цеолит не теряет своей активности после 20 адсорбционно-десорбционных регенерационных циклов. Достаточно очевидно, что использование монолита покрытого Na-Y цеолитом экономически выгодно, поскольку в значительной мере увеличивается возможность доступа молекул к внутриобъемной области. При этом большая часть атомов катализатора доступная реагентам.

Математическая модель процесса адсорбции и десорбции NO_x на монолите покрытом Na-Y цеолит построенная на основе уравнения равновесного расхода NO_x и уравнений материального баланса преобразования NO и NO_2 в твердой и газообразной фазах, с учетом таких допущений:

- адсорбер работает в квазиустойчивом режиме;
- температурный градиент отсутствует по газовой и твердой фазам;
- градиент концентрации в перпендикулярном направлении к газу отсутствует;
- диффузия веществ незначительная;
- отсутствует дезактивация адсорбента на протяжении эксперимента;
- газовый поток через все каналы одинаковый.

Для определения параметров математических моделей процесса адсорбции NO_x на агломерированных частичках цеолита и на монолите покрытом Na-Y цеолит разработано программное

УД-2

обеспечение, которое позволяет рассчитать изменение исходной концентрации оксидов азота со временем и построить характеристические кривые для разных параметров процесса.

Предлагаемые математические модели процесса очистки газа от NO_x и разработанное программное обеспечение для их решения позволяют определить оптимальные параметры, условия проведения процесса. Предложенные модели позволяют получить значительный экономический эффект, что есть существенным вкладом в дальнейшее развитие технологического процесса и могут быть использованы при разработке технологии и оснащения для очистки газовых выбросов.

УД-3

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ АММИАКА

Сауль О.П.*, Андрейков Е.И.**, **Голосман Е.З.*****,
Архипова А.Л.*

*ФГУП «ВУХИН», Екатеринбург, e-mail: vuhin@nexcom.ru

**ИОС УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: cc@ios.uran.ru

***Новомосковский институт азотной промышленности,
Новомосковск, e-mail: gez@novomoskovsk.ru

Очистка коксового газа от аммиака является обязательной операцией на коксохимических предприятиях, т.к. высокое содержание аммиака в газе приводит к коррозии и снижению срока службы газового оборудования. Не менее остро эта задача стоит и с экологической точки зрения. Существует несколько способов очистки от аммиака, но наиболее безопасным для окружающей среды является каталитическое разложение аммиачных паров, выделенных из коксового газа, до азота и водорода.

Высокие значения рабочей температуры, $1100\div 1200^{\circ}\text{C}$, и присутствие в газе, подаваемом в каталитический реактор, наряду с аммиаком, значительных количеств водяных паров (~30% об.), сероводорода (~0,6% об.) определяют особенности эксплуатации катализатора этого процесса.

С целью прогнозирования срока службы промышленного катализатора G 1-11 (фирмы BASF) выполнена оценка стабильности работы катализатора в заводских условиях. Отмечена незначительная дезактивация за 6 лет работы катализатора по высоте слоя реактора.

С целью подбора отечественных катализаторов для процесса очистки коксового газа от аммиака в лабораторных условиях на ряде никельсодержащих катализаторов исследовано влияние на конверсию аммиака сероводорода и паров воды.

Введение сероводорода в реакционную смесь при температурах $850-900^{\circ}\text{C}$ значительно снижает конверсию аммиака на этих катализаторах. Конверсия аммиака уменьшается более, чем на 30%. При введении в состав катализатора дополнительно к никелю некоторых других металлов устойчивость к отравлению сероводородом может быть повышена. В начальный момент подачи сероводорода при $850-900^{\circ}\text{C}$ наблюдается снижение содержания сероводорода в газе после катализатора по сравнению с его концентрацией на входе в реактор. При повышении

температуры до 1000°C этот эффект исчезает, по-видимому, из-за температурной неустойчивости образующихся на поверхности катализатора соединений, содержащих серу.

Деактивация катализаторов при температурах 850-900°C носит обратимый характер, после прекращения подачи сероводорода в тех же условиях активность катализаторов постепенно возвращается к исходному уровню. При повышении температуры влияние сероводорода на конверсию аммиака уменьшается. Чем выше содержание сероводорода в газе, тем более высокая температура требуется для сохранения активности катализатора. Небольшое отрицательное влияние паров воды на конверсию аммиака также компенсируется повышением температуры. Более значимым является влияние воды на прочность некоторых катализаторов, в состав которых входят соединения кальция.

В таблице приведены показатели активности одного из отечественных катализаторов, КДА-18А (модифицированного), разработчик Новомосковский ГИАП, и катализаторов фирмы «BASF», R2-33а и G1-11.

Таблица. Сравнение активности отечественного катализатора с катализаторами фирмы «BASF»

№ пп	Катализатор	Температура печи, °С	Конверсия аммиака в присутствии сероводорода, %
1.	КДА-18А (модифицированный)	1000 1100	96,1 99,4
2.	Катализатор R2-33а свежий	1000 1100	90,2 98,3
3.	Катализатор G1-11, выгруженный из р-ра после 6 лет работы)	1000 1100	94,5 98,4

Катализатор КДА-18А является более активным катализатором разложения аммиака в присутствии сероводорода и паров воды.

Для проверки прочностных характеристик катализаторов Новомосковского ГИАП проведена их загрузка в небольшом объеме в промышленный реактор разложения коксохимического аммиака.

УД-4

НИЗКОПРОЦЕНТНЫЕ ПАЛЛАДИЙАЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ «АЛВИГО-М» ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Туркова Т.В., Довганюк В.Ф., Алешин А.И.

ООО «Научно-технический центр «АЛВИГО-М»
Москва, ул. Шоссе Энтузиастов, д.38, E-mail: alvigom@rol.ru

Катализаторы на основе благородных металлов и, в частности, палладия находят широкое применение в промышленности. Причем, несмотря на высокую стоимость этого металла, альтернативы катализаторам на его основе нет. Связано это в первую очередь с уникальными химическими свойствами палладия, обеспечивающими палладиевым катализаторам оптимальные каталитические показатели в целом ряде важных промышленных процессов.

Ассортимент палладийсодержащих катализаторов в России и странах СНГ довольно велик, но следует отметить, что он длительное время не подвергался обновлению. Однако современные требования к технологии каталитических процессов, рыночные отношения в экономике диктуют новые требования к качеству катализаторов на основе благородных металлов.

Компания «АЛВИГО» владеет технологией производства палладиевых катализаторов, которая позволила ей занять прочные позиции в области производства контактов для ряда промышленных процессов, в особенности процесса селективного гидрирования. Технология отличается простотой, отсутствием токсичных стоков и выбросов в атмосферу, обеспечивает повышенную удельную активность катализатора. Она применяется для производства палладийалюмооксидного катализатора АПЭК-0,5 для процесса защиты воздушной среды от оксидов азота.

В цехах по производству слабой азотной кислоты большие объемы вентвыбросов нуждаются в очистке от оксидов азота. Для этой цели используют так называемую неселективную очистку. Оксиды азота восстанавливаются до азота продуктами неполного сжигания метана в присутствии палладийалюмооксидного катализатора. До настоящего времени в качестве катализатора в этом процессе используется контакт АПК-2, представляющий собой цилиндрические гранулы глиноземного носителя высотой и диаметром 11-12 мм, содержащие палладий в количестве 1,8-2,0% мас, равномерно распределенный по объему гранулы.

Процесс очистки проводится при объемных скоростях 20000 – 22000 ч⁻¹ и температурах около 600°С. В этих условиях каталитический процесс протекает в области внешней диффузии. На практике это означает, что в реакции участвует лишь внешняя поверхность гранул катализатора.

Корочковый катализатор АПЭК-0,5 производится на том же носителе, что и АПК-2, но содержит 0,5% палладия. При этом в поверхностном слое гранул катализатора содержится около 2% мас. палладия.

Первая опытная партия была загружена в агрегат УКЛ АО «Дорогобуж» еще в 1993 году. За время эксплуатации не произошло значительного истирания корочкового слоя. Концентрация палладия снизилась с 0,45% мас. до 0,43% мас.

В дальнейшем катализатор АПЭК-0,5 успешно эксплуатировался на ряде предприятий азотной промышленности, обеспечивая степень очистки хвостовых газов от NO_x в соответствии с регламентными нормами агрегатов АК-72 и УКЛ: температура газовой смеси перед реактором 450-500°С, концентрация NO_x и СО в очищенном газе не более 0,005 и 0,16%, соответственно.

Применяя технологию корочкового нанесения палладия в «АЛВИГО» разработаны катализаторы марки АПКГС для обезвреживания воздушных выбросов от органических соединений и СО, содержащие 0,05-0,2% палладия на оксиде алюминия.

По сравнению с традиционными промышленными контактами, предназначенными для экологического катализа, ШПК-0,5 и ШПК-1 катализаторы марки АПКГС имеют более высокую удельную активность в реакции окисления оксида углерода, эффективны в реакциях окисления метана, п-ксилола и бензола. Катализаторы для обезвреживания воздушных выбросов «АЛВИГО» имеют тонкий активный слой палладия на поверхности прочного алюмооксидного носителя, что позволяет существенно снизить расход драгоценного металла и, соответственно, стоимость катализатора.

В условиях растущих цен на энергоносители расходы на обогрев больших объемов низко концентрированных воздушных выбросов до температуры полного сгорания вредных примесей делают выгодным применение активных корочковых катализаторов на основе благородных металлов (особенно палладия) взамен оксидных, поскольку снижение температуры проведения каталитического процесса уменьшает расход топлива, затрачиваемого на поддержание условий процесса.

УД-5

ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Арендарский Д.А., Назмиева И.Ф.* , Зиятдинов А.Ш.* ,
Бальжинимаев Б.С., Гильмутдинов Н.Р.***

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
dimar@catalysis.ru*

**ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск, ntz@nknh.ru*

В связи с ужесточением экологического законодательства, очистка отходящих газов нефтехимических производств является чрезвычайно актуальной проблемой. Как правило, отходящие газы нефтехимических производств, например, при получении олефинов и диолефинов сжигаются факельным методом.

Применение катализаторов позволяет существенно снизить вредные выбросы нефтехимических производств, но вместе с тем имеются и проблемы, связанные прежде всего с высокой стоимостью катализаторов, особенно на основе благородных металлов, а также с их дезактивацией, обусловленной воздействием каталитических ядов, таких как сера, мышьяк и т.п.

В настоящей работе приведены результаты сравнительных испытаний промышленных и стекловолоконистых катализаторов по дожигу отходящих газов, образующихся в процессе синтеза стирола. Стекловолоконистые катализаторы (СВК), разработанные в ИК СО РАН, представляют собой благородные металлы, стабилизированные в малых количествах (0.01-0.1% вес.) в стекломатрице в высокодисперсном кластерном состоянии [1]. Проведенные ранее исследования показали, что эти катализаторы проявляют ряд уникальных каталитических свойств [2-4] и могут быть использованы для различных каталитических процессов, в том числе и для процессов очистки отходящих газов.

Испытания катализаторов проводили в проточных реакторах в НТЦ ОАО «НКНХ» при следующих условиях:

- давление : атмосферное;
- температура испытаний : 200-420 °С;
- расход загрязненного воздуха : 7000 ч⁻¹;
- концентрация этилбензола в модельной смеси 7-10 мг/л при норме в отходящих газах - 6.5 мг/л.

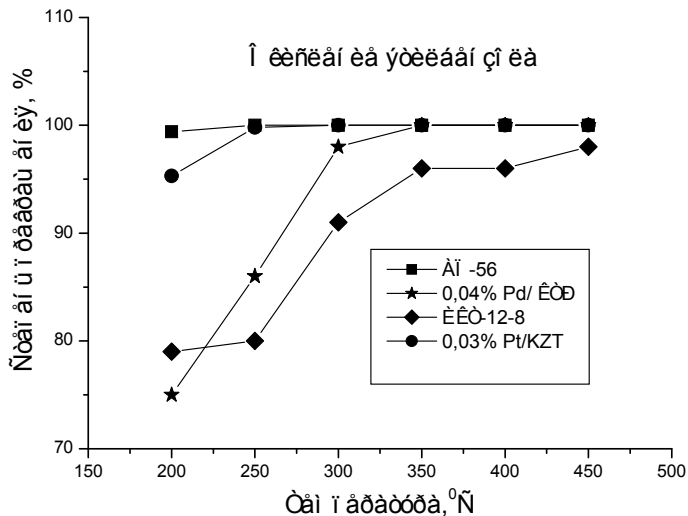


Рис. 1. Сравнительная активность катализаторов в процессе дожигания этилбензола

Из приведенных данных видно, что активность СВК 0,03%Pt/KZT практически соответствует активности промышленного катализатора АП-56, а активность СВК 0,04%Pd/KTP при температуре выше 250 °С превышает активность промышленного катализатора ИКТ-12-8.

На основании проведенных испытаний планируется замена используемых в настоящее время катализаторов на СВК в системе очистки отходящих газов завода СПС.

Литература

1. Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев, В.И. Зайковский, В.И. Бухтияров, В.В. Каичев, Б.С. Бальжинимаев. Кинетика и катализа, 2001, т.42, №6, с.917-927.
2. Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев, А.Ф. Черашев, В.А. Чумаченко. Кинетика и катализ, 2002, т.43, №1, с.67-73.
3. Б.С. Бальжинимаев, В.В. Барелко, А.П. Сукнев, Е.А. Паукштис, Л.Г. Симонова, В.Б. Гончаров, В.Л. Кириллов, А.В. Токтарев. Кинетика и катализ, 2002, т.43, №4, с.586.
4. Б.С. Бальжинимаев, Л.Г. Симонов, В.В. Барелко, А.В. Токтарев, Д.А. Арендарский, Е.А. Паукштис, В.А. Чумаченко. Катализ в промышленности, 2002, т.5, с.33-39.

УД-6

ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ НИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ

Ефремов В.Н., Евсеев А.П.*, Бруштейн Е.А.,
Голосман Е.З.**

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»,
Тульская область, Новомосковск, ул. Кирова, 11,
niapvne@niap.novomoskovsk.ru

*ООО «ТАТАЗОТ», Татарстан, Менделеевск, Anri 1961@email.ru

**ООО «НТЦ АЛВИГО-М», Москва, ш. Энтузиастов, 38,
alvigom@alvigo.ee

Наиболее распространенными и повсеместно встречающимися загрязнителями атмосферы являются оксиды азота, источником которых являются энергетические установки, предприятия химической и металлургической промышленности, автотранспорт и др. Например, при 200 тонной суточной производительности установки получения слабой азотной кислоты в атмосферу выбрасывается около 700 тыс. м³ выхлопных газов с содержанием оксидов азота 0,1÷0,35 об.%. Радикальным решением проблемы является каталитическое восстановление оксидов азота до молекулярного азота. В схемах агрегатов АК–72 и УКЛ–7.3и по производству слабой азотной кислоты используется высокотемпературная каталитическая очистка выбросных газов от оксидов азота на палладиевом катализаторе марки АПК–2. При всех преимуществах этот катализатор имеет чрезвычайно высокую стоимость.

В ОАО «НИАП», входящего в холдинг «АЛВИГО», разработаны Ni–Cu катализаторы для процесса очистки выбросных газов от оксидов азота, отличающиеся составом и способом приготовления.

Таблетированный Ni–Cu–Al–Ca катализатор смешанного типа марки НИАП–15–03, имеющий кольцевидную форму, в течение 6 лет эксплуатировался в 2-х агрегатах УКЛ-7.3 производства слабой азотной кислоты Новомосковской акционерной компании «АЗОТ». С целью снижения температуры зажигания в лобовой слой реактора очистки был загружен отработанный катализатор АПК–2. Были проведены обследования агрегатов при различных нагрузках по аммиаку (3900÷5400 м³/ч) и соотношении CH₄/O₂ (0,55÷0,61) перед реактором очистки. Найдены оптимальные режимы работы реактора очистки при различных нагрузках агрегата. При нагрузке

ректора окисления по аммиаку равной 5400 м³/ч и воздуху – 53000 м³/ч в камеру сгорания реактора очистки (КСР) необходимо подать 630÷640 м³/ч природного газа и 6400÷6500 м³/ч воздуха, а в реактор очистки – 700÷720 м³/ч природного газа. При этих условиях выбросы вредных примесей не превышали санитарные нормы. За период промышленной эксплуатации данного катализатора при температуре процесса 700–730 °С обеспечивалась очистка от NO_x до 0,001÷0,004 об.%, от СО до 0,03÷0,0517 об.%, от NH₃ – степень очистки 100 %.

При промышленной эксплуатации при высоких соотношениях CH₄/O₂ происходило зауглероживание катализатора, приводящее к разрушению гранул за счет эффекта адсорбционного понижения прочности. С целью исключения этого негативного фактора были разработаны механически прочные и имеющие низкое гидравлическое сопротивление Ni–Cu катализаторы НИАП-15-12, изготавливаемые пропиткой азотнокислыми солями никеля и меди, пористых высокопрочных керамических носителей.

В 2004 году была осуществлена послпояная загрузка двух реакторов очистки агрегатов УКЛ-7.3 ООО «ТАТАЗОТ» катализаторами НИАП-15-12 марки 1 (гранулы цилиндрической формы с 7 отверстиями) и марки 2 (гранулы кольцевидной формы). В лобовой слой загружено 0,65 т отработанного катализатора АПК-2. За 3-х летний период эксплуатации агрегаты работали при нагрузках реактора окисления по аммиаку от 4900 до 6500 м³/ч и воздуха от 45000 до 57000 м³/ч. Температура газа на входе в реактор очистки составляла 470÷495 °С, в зоне реактора в зависимости от нагрузки агрегата она изменялась от 625–675 °С до 675–710 °С, после реактора она была в пределах 655÷700 °С. Соотношение CH₄/O₂ изменялось от 0,45 до 0,61. Остаточное содержание оксидов азота не превышало 0,002 – 0,005 об.%, СО – 0,008 – 0,05 об.%, что обеспечивало регламентные показатели для очищенного хвостового газа.

В схеме двух агрегатов АК–72 Кемеровского ОАО «АЗОТ» предусмотрены реакторы очистки хвостовых газов от СО его окислением на отработанном катализаторе АПК–2. С целью его замены в каждый реактор было загружено по 3,5 т катализатора НИАП–15–03. Многолетняя (с 1998 г) эксплуатация показала, что катализатор обеспечивает очистку хвостовых содержания газов от оксида углерода при их исходном содержании 0,1 – 0,32 об.% до остаточного содержания 0,07 – 0,13 об.% при расходе газа 160000 м³/ч, температуре газа на входе в реактор 370–420 °С, на выходе – 390–440 °С.

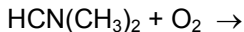
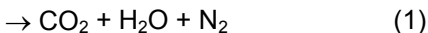
УД-7

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кузьмина Р.И., Брянкина Е.А.

*Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского, 410012, Саратов, ул. Астраханская, 83,
E-mail: gubanov2004_77@mail.ru*

В настоящее время немаловажной является проблема очистки газов от азотсодержащих соединений. Акцентируем внимание на том, что недостаточно окислить выбросы до NO_x , которые сами по себе не безвредны. Оптимальным является их перевод в N_2 . [1] Диметилформамид, используемый в качестве растворителей полиимидов, полиакрилонитрила, полиуретанов и для выделения ацетона и диеновых углеводородов из газов пиролиза, относится к 2 классу опасности. Диметилформамид обладает местным раздражающим и общетоксическим действием и подлежит обязательному обезвреживанию в газовых выбросах до уровня предельно допустимых концентраций (10 мг/м^3) [2] Глубокое окисление диметилформамида (ДМФА) может протекать по двум направлениям:



Необходимым условием протекания реакции глубокого окисления ДМФА с точки зрения экологического катализа является образование азота, а не его оксидов. Скорость протекания окисления ДМФА по различным направлениям зависит от природы катализатора, температуры окисления, исходной концентрации ДМФА и времени контакта очищаемого газа с катализатором [3;5]. В работе исследована серия медьсодержащих катализаторов на природном носителе – опоке с содержанием меди 0,25–3,0 мас. %. Кроме того изучена каталитическая активность гальванического шлама, представляющего собой кремнезем, насыщенный медью в процессе очистки сточных вод (содержание меди 0,25-1,25 мас. %). Изучение адсорбционно-каталитического процесса превращение ДМФА на опоке, модифицированной медью, показало, что взаимовлияние двух конкурирующих процессов – адсорбционного и каталитического, наблюдается на всех изученных медьсодержащих катализаторах [4]. Модифицирование опоки медью мало влияет на адсорбцию ДМФА при 150-200°C, но при 350-450°C значительно

увеличивается вклад реакции селективного окисления ДМФА (рис. 1). При этом следует отметить, что в продуктах превращения диметилформамида на медьсодержащих катализаторах на основе природного минерала отсутствуют оксиды азота, реакция протекает по направлению (1) схемы (I), что является несомненным достоинством катализаторов.

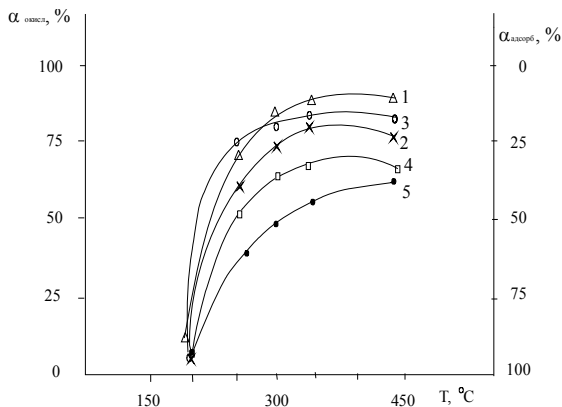


Рис. 1. Зависимость степени окисления и степени адсорбции ДМФА от температуры для катализаторов с различным содержанием меди: 1 - 3% Cu; 2 - 0,75% Cu; 3 - 0,5% Cu; 4 - 0,25%.

Зависимость степени превращения ДМФА определяется температурой процесса очистки газа и концентрацией токсичного вещества. Установлено, что 100%-ая степень обезвреживания ДМФА в сильно разбавленных системах (содержание ДМФА составляет 0,03 об. %) достигается при более низких температурах – 100–150°C. Для сравнения в работе были использованы катализаторы, полученные нанесением $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$ на Al_2O_3 , которые готовились методом пропитки с использованием ультразвукового воздействия при частоте 22 и 35 кГц с получением катализатора содержащего 3% меди. Изучение степени превращения окисления ДМФА «озвученным» катализатором показало, что максимальная степень превращения ДМФА составляет 98–99%. При этом максимальная интенсивность выделения CO_2 наблюдается при 350°C на катализаторе, полученном под воздействием ультразвука 35кГц. Сравнительный анализ влияния ультразвука на каталитические свойства показал преимущества формирования катализатора при 35 кГц ультразвука относительно алюмомедного катализатора, полученного традиционным методом пропитки (рис. 2).

УД-7

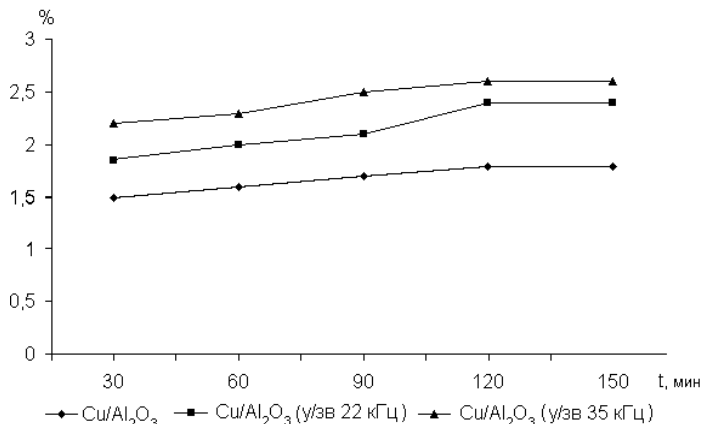


Рис. 2. Зависимость выхода CO₂ от времени при 200 °C.

Таким образом, используя катализаторы, на которые воздействовали ультразвуком, наблюдаем улучшенное обезвреживание воздушных выбросов от ДМФА, к тому же в продуктах окисления отсутствуют оксиды азота. Применяя ультразвуковые катализаторы, удалось добиться снижения температурного интервала в процессе с 400 °C до 200 °C, кроме того, отмечается повышенная активность ультразвукового катализатора по отношению к катализаторам, нанесенных на опоку и Al₂O₃ без ультразвукового воздействия.

Литература

1. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинев: Штиница 1983.5,31.
2. ГОСТ 20289 – 74 Реактивы. Диметилформамид.
3. Балабанов В.П., Кияшко А.В., Федюнина И.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от диметилформамида // Промышленная и санитарная очистка газов. 1978. №2. С. 17-18.
4. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П., Никифоров И.А. Каталитические свойства дисперсных кремнезёмов // Химия и химическая технология. 2000. №2. С. 105-109.
5. Кузьмина Р.И., Севостьянов В. П., Панина Т.Г. Очистка промышленных газовых выбросов от диметилформамида. Проблемы экологической безопасности Нижнего Поволжья в связи с разработкой и эксплуатацией нефтегазовых месторождений с высоким содержанием сероводорода. Саратов: Изд-во Саратов. Ун-та, 1998. С. 64-67.
6. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия, 1991. 176с.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА Co-, In-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СКВ NO МЕТАНОМ

Орлик С.Н., Миронюк Т.В., Анич И.Г.

*Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН
Украины, Киев, 03028, Проспект Науки, 31,
orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua*

Проблема восстановления оксидов азота (NO_x) в окислительной атмосфере (СКВ-процесс) в присутствии сернистых соединений и высокой влажности остается нерешенной. Привлекательной особенностью индийсодержащих катализаторов является их толерантность к действию H_2O и SO_2 [1]. Перспективными носителями катализаторов СКВ-процесса являются бинарные системы, в частности $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]. В настоящей работе представлены результаты по влиянию природы (ZrO_2 , Al_2O_3) и состава бинарных носителей ($\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) на активность Co- и In-содержащих катализаторов, также структурированных, в СКВ NO $\text{C}_1\text{-C}_4$ -углеводородами в присутствии H_2O и SO_2 .

Исходный диоксид циркония получали методом осаждения [3]. Гидрогель алюминия получали смешением 20% раствора азотнокислого алюминия и концентрированного раствора аммиака при комнатной температуре и перемешивании с последующей сушкой при 120 °С. Бинарные системы получены методом соосаждения с последующей сушкой [$\text{Zr}(\text{OH})_4\text{-Al}(\text{OH})_3$] и кальцинированием. Катализаторы готовили пропиткой носителей растворами нитратов кобальта и индия с последующей сушкой и прокаливанием. Для приготовления структурированных катализаторов как матрицу каркаса использовали синтетический кордиерит ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$) и каолин-аэросил. Полученные образцы катализаторов охарактеризованы методами РФА, ПЕМ, ТПД- NH_3 (кислотные свойства поверхности). Каталитическую активность образцов в реакции СКВ $\text{NO-C}_n\text{H}_m$ характеризовали конверсией NO до $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$, которую определяли в безградиентном реакторе в температурном интервале 250-550 °С для реакционных смесей состава (% об.): 0.05%NO+0.09% CH_4 +5% O_2 (+9% H_2O , 0.01% SO_2) +He (Ar); $V=6000 \text{ h}^{-1}$ с хроматографическим контролем реагентов и продуктов реакции; NO также с помощью газоанализатора с хемилюминесцентным детектором.

Согласно данным РФА основной фазой носителя Al_2O_3 является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а ZrO_2 – смесь моноклинной и тетрагональной

УД-8

модификаций (Табл.). В бинарных системах $ZrO_2-Al_2O_3$ образование высокодисперсных кластеров Al_2O_3 и связей $Zr-O-Al$ свидетельствует об инкорпорировании Al_2O_3 в ZrO_2 [4].

Кобальтсодержащие алюмоциркониевые композиты – $CoO/(ZrO_2, Al_2O_3)$ проявляют высокую активность в процессе СКВ NO метаном, при этом наблюдается неаддитивность активности в зависимости от состава бинарного носителя, причиной чего может быть образование новых активных центров на границе раздела фаз, при взаимодействии составных компонентов носителя (ZrO_2 и Al_2O_3) с оксидом кобальта.

Таблица 1. Структурные и каталитические свойства кобальтсодержащих катализаторов на основе ZrO_2 и Al_2O_3 .

Катализатор	Проиндексированные фазы	$S_{уд}$, м ² /г	Конверсия NO, % / T, °C достижения
CoO^*/ZrO_2	t- ZrO_2 , m- ZrO_2	130	75/300
$CoO/(95\%ZrO_2 - 5\%Al_2O_3)$	t- ZrO_2 , m- ZrO_2	191	78/300
$CoO/(80\%ZrO_2 - 20\%Al_2O_3)$	t- ZrO_2 , m- ZrO_2	210	84/320
$CoO/(70\%ZrO_2 - 30\%Al_2O_3)$	t- ZrO_2 , m- ZrO_2	210	62/300
$CoO/(60\%ZrO_2 - 40\%Al_2O_3)$	t- ZrO_2	260	56/300
$CoO/(50\%ZrO_2 - 50\%Al_2O_3)$	аморфная	-	37/370
CoO/Al_2O_3	-	360	37/350

*/ все образцы содержали 10% оксида кобальта.

Максимальную активность при восстановлении NO метаном проявили образцы (In-Co)/ ZrO_2 , при этом добавление воды в реакционную смесь не только не подавляет их активность, но даже оказывает промотирующие действие (конверсия NO достигает 86% при 300 °C); введение SO_2 несколько снижает конверсию NO, что может быть связано с неизбежным образованием сульфатов индия и алюминия, уменьшением активной поверхности катализатора.

Активность структурированных катализаторов в СКВ-процессе зависит как от состава вторичного носителя, так и природы каркаса сотовой структуры, и по активности кобальтсодержащие композиты располагаются в последовательности:

$ZrO_2 > (ZrO_2-Al_2O_3) > Al_2O_3/$ каолин-аэросил;

$(ZrO_2-Al_2O_3) > ZrO_2 > Al_2O_3/$ кордиерит.

Таким образом, активность Co- и In- оксидных катализаторов в СКВ NO метаном зависит от природы носителя, количества и

способа введения активных компонентов, при этом индий-кобальт-содержащие образцы характеризуются высокой влаго- и сероустойчивостью.

Литература

1. Marnellos G.E., Eftimiadis E.A., Vasalos I.A. // *Appl. Catal. B*, 48 (2004) 1.
2. Metelkina O.V., Lunin V.V., Sadykov V.A. et al. // *Catal. Lett.*, 78 (2002) 111.
3. Mironyuk T.V., Orlyk S.N. // *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 58.
4. Moran-Pineda M., Castillo S., Lopez T. et al. // *Appl. Catal. B*, 21 (1999) 79.

ДВУХСТАДИЙНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Пирютко Л.В.,
Харитонов А.С., Бобрин А.С., Носков А.С.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, evo@catalysis.ru*

Газовые выбросы адипиновой кислоты (АК) обогащены оксидами азота (N_2O , NO , NO_2). Так содержание N_2O в выбросах варьируется от 10 % до 35 %, а вклад производств АК в мировую валовую эмиссию N_2O в атмосферу составляет ~10%.

В большинстве существующих производств АК осуществляют термическое обезвреживание нитрозных газов, которое связано с дополнительным потреблением метана. Перспективным методом очистки может стать 2-х стадийная каталитическая схема, включающая стадию каталитического разложения N_2O и стадию селективного каталитического восстановления NO_x (СКВ). Для СКВ выпускаются промышленные алюмованадиевые катализаторы. Для разложения N_2O в настоящее время нет промышленных катализаторов, которые бы в полной мере отвечали условиям очистки выбросов производства АК. Наличие в этой смеси значительных количеств O_2 и H_2O приводит к снижению активности и постепенной дезактивации большинства известных катализаторов разложения N_2O .

Наиболее привлекательными катализаторами разложения N_2O являются системы на основе высококремнистых цеолитов (ZSM-5, ZSM-11, Beta, морденит), модифицированных оксидами переходных металлов (Co, Fe, Ru, Mn, Cu) [1-5], а также катализаторы на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh) [3]. Что касается катализаторов на основе благородных металлов, то их использование в промышленных масштабах ограничено экономическими соображениями. Среди оксидных систем наибольшей активностью и стабильностью обладают Fe- и Co-цеолитные системы [3,5]. Однако сведения об устойчивости этих катализаторов в реальных смесях, содержащих пары воды, крайне скудны и недостаточны для принятия решения о промышленном использовании.

Цель настоящей работы - подбор катализатора разложения N_2O , обладающего высокой активностью и стабильностью в присутствии паров воды, а также разработка двухстадийной каталитической

установки для очистки отходящих газов производства АК. Состав нитрозных газов после абсорбционной колонны: 11÷12 об.% N_2O ; 0,1÷0,3 об.% NO_x ; 0,06÷0,12 об.% CO ; 14 ÷15 об.% O_2 ; ~5 об.% H_2O ; азот – остальное. Расход нитрозных газов 4200÷4500 $nm^3/ч$; температура 30÷35°C.

В работе исследованы свойства различающихся по составу и способу введения активного компонента Fe- и Co-ZSM-5 катализаторов в реакции разложения N_2O на смесях, имитирующих по составу выбросы производства АК, при варьировании температуры от 450°C до 600°C, времени контакта от 0,1 до 1,44 сек и концентрации водяного пара от 3 до 15 об. %. Рассчитаны константы наблюдаемой скорости реакции разложения N_2O . Проведены ресурсные испытания Co-ZSM-5. Предложена методика ускоренного тестирования стабильности катализаторов, заключающаяся в обработке катализатора паром (50% H_2O в воздухе) при температуре 700°C. Показано, что Co-ZSM-5 является наиболее активным и стабильным катализатором, пригодным для использования в условиях промышленного процесса. Дезактивирующее действие водяного пара обусловлено разрушением структуры цеолита. Снижение концентрации паров воды в выбросах существенно увеличит срок катализатора.

Определены величины констант наблюдаемой скорости реакции СКВ оксидов азота аммиаком на зернах промышленного алюмованадиевого катализатора АОК-78-55.

Проведено математическое моделирование каталитических реакторов для процессов разложения N_2O и СКВ, определены основные технологические параметры процесса, разработана принципиальная технологическая схема установки (см. Рис.1).

УД-9

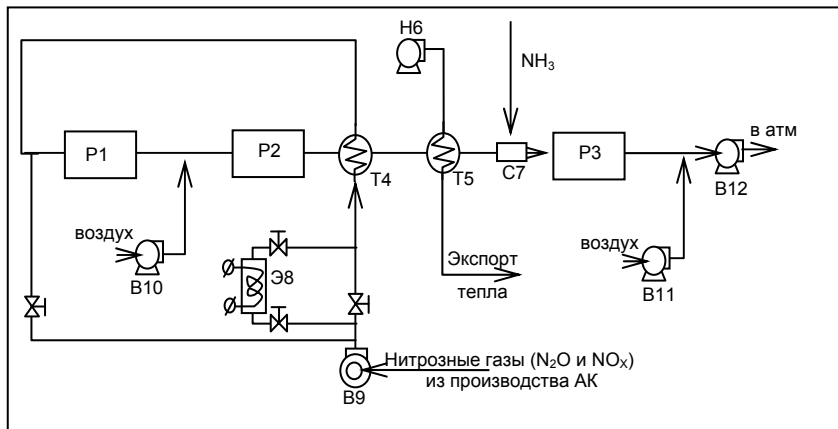


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема 2-х стадийной каталитической очистки нитрозных выбросов производства адипиновой кислоты

P1 и P2 – двухслойный реактор разложения N_2O ;

P3 – реактор СКВ NO_x аммиаком;

T4 – теплообменник-рекуператор;

T5 – котел-утилизатор;

H6 – насос-дозатор конденсата в T5;

C7 – смеситель нитрозных газов с аммиаком;

Э8 – электронагреватель пусковой;

B9 – компрессор нитрозных газов;

B10 и B11 – вентиляторы подачи воздуха;

B12 – дымосос выбросных газов.

Литература

1. Stefano Alini, Francesco Basile, Sonia Blasioli, Cinzia Rinaldi, Angelo Vaccari / Appl. Catal. B 70 (2007) 323–329
2. F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol and J.A. Moulijn. / Appl. Catal. B 9 (1996), p. 25.
3. Y.Li, J.Armor. / Appl.Catal., B: Environ. 1(3) p.L21 (1992).
4. El-M. El-Malki, R.A. van Santen, W.M.H. Sachtler. / Microporous and Mesoporous Materials 35–36 (2000) 235–244
5. V. Sobolev, G. Panov, A. Kharitonov, V. Romannikov, A. Volodin and K. Ione. / Journal of Catalysis 139 (1993) 435.

**ПРЯМОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА
В ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ
ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДОБЫЧЕ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ
НЕФТЕЙ**

**Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Голованов А.А.*,
Голованов А.Н.*, Ганиев Р.Г.**, Гарифуллин Р.Г.**,
Закиев Ф.А**, Тахаутдинов Ш.Ф.****

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, Пр. Акад. Лаверньева, 5, E-mail: zri@catalysis.ru*

**ОАО «ТатНИИНефтемаш», 420061, Россия, Татарстан, Казань,
ул. Н. Ершова, 61, E-mail: berkut@bancorp.ru*

***ОАО «Татнефть», 423400, Россия, Татарстан, Альметьевск,
ул. Ленина, 75, E-mail: tnr@tatneft.ru*

При добыче сернистых нефтей выделяются попутные нефтяные газы (ПНГ), дебит которых составляет от 100 до 10 000 м³ в час. Проблема утилизации этих попутных нефтяных газов достаточно давно стоит перед нефтедобывающей отраслью, в связи с тем, что эти газы содержат в своем составе значительное количество сероводорода (от 1 до 6 % об.). Такое высокое содержание сероводорода исключает рассеивание этих газов в атмосфере (предельно допустимая концентрация сероводорода в атмосфере составляет 0,008 мг/м³) или его использование в качестве углеводородного топлива.

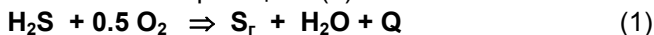
В большинстве случаев такие газы подвергаются факельному сжиганию, что приводит к значительному загрязнению окружающей среды токсичными сернистыми соединениями (сероводород, серная кислота), продуктами недожога углеводородов, канцерогенной сажей. При этом теряются миллиарды кубометров углеводородного сырья.

В то же время из-за отсутствия надежной, апробированной технологии очистки попутного нефтяного газа десятки разведанных средне и малодобитных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Республика Татарстан, Республика Башкортостан, Республика Коми, Самарская область, Пермская область и т.д.) законсервированы.

Выполненные в ИК СО РАН фундаментальные исследования, позволили предложить и реализовать технологии очистки попутного нефтяного газа, основанные на прямом гетерогенно-

УД-10

каталитического окисления сероводорода, когда процесс реализуется в соответствии с реакцией (1):



Очевидными преимуществами технологии являются:

- непрерывность процесса, позволяющего проводить одновременную очистку и получение товарной серы;
- «мягкие» условия реализации процесса ($T=220-280\text{ }^\circ\text{C}$), благодаря использованию специально разработанных высокоактивных катализаторов;
- простота и гибкость управления процессом, что позволяет создавать установки непосредственно в местах нефтедобычи.

Процесс реализуется в двух вариантах (рис. 1) и проводится:

- в псевдооживленном слое сферических гранул катализатора, при постоянном съёме избыточного тепла реакции (1) с помощью теплообменных поверхностей, размещенных непосредственно в слое катализатора (ВАРИАНТ I);
- в стационарном слое блочных катализаторов сотовой структуры для окисления сероводорода непосредственно в составе ПНГ (ВАРИАНТ II).

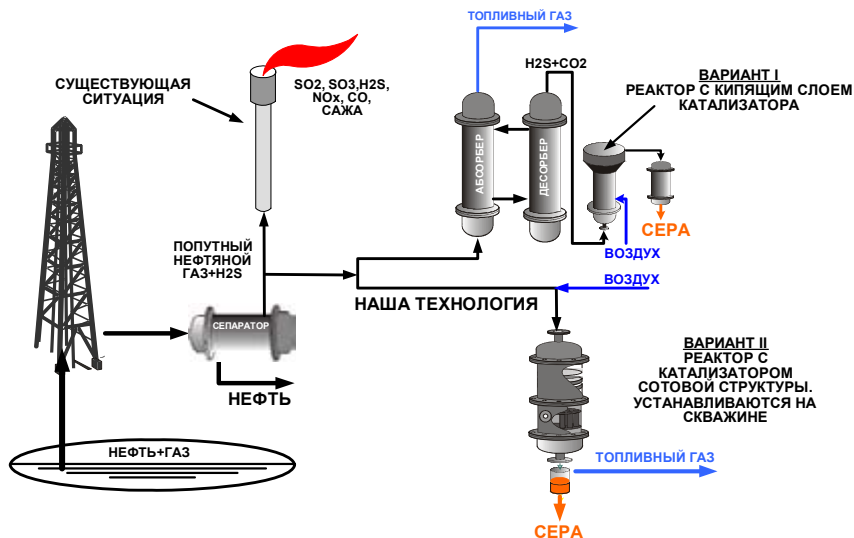


Рис. 1. Процесс прямого каталитического окисления сероводорода для очистки попутных нефтяных газов.

В докладе приводятся результаты фундаментальных исследований, опыт реализации технологических решений в пилотном и промышленном масштабе.

РАЗРАБОТКА, ВНЕДРЕНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НА УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ

Золотовский Б.П., Артемова И.И.* , Молчанов С.А. ,
Зинченко Т.О.*****

ООО «ВНИИГАЗ», Московская область, п. Развилка,
scat2006@yandex.ru

*ООО «Щелковский катализаторный завод»,
Московская область, Щелково, scat2006@yandex.ru

**ООО «Оренбургагазпром», Оренбург

***«ВУНИПИГАЗ», Оренбург

Одним из основных видов производств на Оренбургском и Астраханском газоперерабатывающих заводах является производство серы из кислых газов, образующихся при аминовой очистке природного газа от кислых компонентов.

Кислый газ, содержащий сероводород, сначала поступает на термическую стадию, где его сжигают до серы и диоксида серы в стехиометрическом соотношении для реакции «Клауса», которая затем проводится на катализаторах в две или три стадии. Отходящие газы после установок производства серы поступают на установки доочистки отходящих газов – установки процесса «Сульфрен».

Основными катализаторами процессов «Клаус» и «Сульфрен» являются системы на основе оксидов алюминия. На ОГПЗ и АГПЗ до недавнего времени использовали зарубежные алюмооксидные катализаторы французской фирмы «AXENS» таких марок, как DR, CR, AM, A 2/5, а также катализаторы других фирм – «BASF» и «Sud-Chemie» – такие как S-100, DD-431, DD-831. Вышеуказанные катализаторы характеризуются хорошими эксплуатационными свойствами, тем не менее, можно отметить и ряд их существенных недостатков: высокая стоимость, небольшой срок службы, неоперативность зарубежных поставок.

Уже более 10 лет ведется целенаправленная замена зарубежных катализаторов производства газовой серы на более эффективные, дешевые российские катализаторы, обладающие повышенным сроком службы.

ООО «ВНИИГАЗ» совместно с Институтом катализа СО РАН разработал первый российский катализатор для установок

УД-11

процесса «Клауса» – ИКА-27-25. Производство данного катализатора было освоено на ЗАО «Щелковский катализаторный завод» в 1996 году.

В 2000 г. ООО «ВНИИГАЗ» при поддержке ОАО «ГАЗПРОМ» разработал катализатор процесса «Сульфрен» – CGS-1. Производство этого катализатора также было освоено на ЗАО «Щелковский катализаторный завод» в 2001 г.

Новые катализаторы прошли промышленные испытания и были внедрены на ООО «Оренбурггазпром» и ООО «Астраханьгазпром».

Результаты, полученные при опытно-промышленных и промышленных испытаниях российских катализаторов, позволили предложить новые схемы загрузки реакторов, отказаться от катализаторов защиты типа АМ и АМ-131 при регламентных показателях работы реакторов. Кроме того, испытания показали, что российские катализаторы (особенно ИКА-27-25) обладают повышенной степенью гидролиза COS.

Промышленное использование российских катализаторов привело к уменьшению выбросов сернистых соединений за счет увеличения степени гидролиза COS и увеличению срока службы катализаторов в 1,5-2 раза.

В 2007 году разработана новая технология выделения газовой серы и катализаторы для ее получения, позволяющие увеличить выход серы до 99,8 %.

**ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПЕЧЕЙ
ВАНЮКОВА И ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ ОТ СЕРНИСТОГО
АНГИДРИДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ**

**Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Яшник С.А.,
Керженцев М.А., Коротких В.Н., Пармон В.Н.,
Илюхин И.В.*, Нафтали М.Н.***

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия,
Новосибирск, Пр. Акад. Лаврентьева, 5, E-mail: zri@catalysis.ru*

**Заполярный филиал ОАО «ГМК «Норильский никель», Россия,
663300, Норильск, пл. Гвардейская, 2, E-mail: lluhin@nk.nornik.ru*

Проблема очистки отходящих газов печей Ванюкова и взвешенной плавки от сернистого ангидрида с получением в качестве продукта элементной серы является чрезвычайно актуальной для предприятий Заполярного филиала ГМК «Норильский никель» (ЗФ), в связи с отсутствием сухопутных транспортных путей, которые позволили бы осуществлять вывоз серной кислоты или других продуктов на основе серы.

Поставленная цель может быть достигнута, главным образом, за счёт разработки новых каталитических технологий или повышения глубины переработки сернистого газа при использовании существующей технологии, основанной на высокотемпературном восстановлении диоксида серы до элементной серы.

Применение катализаторов в составе разрабатываемых каталитических технологий утилизации диоксида серы металлургического производства в ЗФ позволяет:

- снизить рабочую температуру в реакторе восстановления;
- уменьшить расход природного газа, что является критическим показателем для установок, эксплуатируемых в Норильском промрайоне (НПР), учитывая ограниченные объёмы добычи углеводородного сырья;
- снизить капитальные затраты;
- повысить общую степень извлечения серы в технологической цепи до значений не менее 95%.

В Институте катализа совместно со специалистами ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель» в рамках контракта № НН/625-2005 разработаны и испытаны в пилотном масштабе эффективные катализаторы системы для восстановления диоксида серы до элементной серы.

УД-12

Разработанные катализаторы испытывались на специально созданной пилотной установке в процессах восстановления сернистого ангидрида до элементарной серы природным газом (высокотемпературная модификация) и синтез-газом (температура процесса 400-600 °С). Пилотные испытания осуществляются в проточном режиме при пропуске через слой катализатора модельных газовых смесей содержащих воздух, метан, диоксид серы или азот, синтез-газ, диоксид серы, триоксид серы при общем расходе до 0,3 нм³/час при температуре 200-1000 °С и атмосферном давлении.

В результате проведения пилотных испытаний, показано, что катализаторы высокотемпературного восстановления диоксида серы ИК-НН-1/С и ИК-НН-1/К обеспечивают выход серы на уровне 60% и выше в диапазоне температур 910-960 °С, объемных скоростей 1250-1320 ч⁻¹ на протяжении всего периода ресурсных испытаний.

Ресурсные испытания катализатора низкотемпературного восстановления диоксида серы ИК-НН-2 при широкой вариации параметров процесса, позволили сделать заключение о том, что катализатор обеспечивает протекание процесса каталитического восстановления диоксида серы с выходом серы свыше 80 % при оптимальных условиях эксплуатации на всем протяжении пилотных испытаний (суммарный пробег – свыше 500 часов).

Наблюдаемые изменения фазового состава катализаторов, являющиеся следствием воздействия реакционной среды и температуры, для каждого из вариантов не оказывают существенного влияния на эффективность каталитических процессов восстановления диоксида серы.

Полученные результаты еще раз подтверждают высокую перспективность низкотемпературного процесса восстановления диоксида серы синтез-газом и его несомненные преимущества перед высокотемпературным вариантом, основными из которых являются:

- низкая температура реакции (интервал рабочих температур 400-600 °С);
- высокий, термодинамически разрешенный выход целевого продукта – элементарной серы (до 90 % при 400-600 °С).

Помимо достижения стабильно высокого выхода серы, использование разработанного катализатора ИК-НН-2 минимизирует образование токсичного побочного продукта серооксида углерода, что является основной проблемой использования большинства ранее разработанных оксидных катализаторов для процесса восстановления диоксида серы синтез-газом.

КОНТРОЛЬ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КЛАУСА В УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ

**Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Калинин П.Н.*,
Коваленко О.Н.*, Бабкин М.В.****

ОАО «Институт Гипроникель», 195220, Санкт-Петербурге,
Гражданский пр. 11, OIPla@nikel.spb.su

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, oven@catalysis.nsk.su

**ЗАО «Новомичуринский катализаторный завод», 391160,
Рязанская обл., Новомичуринск, ул. Промышленная 1, а/я 91,
nkz64@bk.ru

Существующие методики определения активности катализаторов, используемых в установках получения серы по способу Клауса (SRU), по коэффициенту конверсии серосодержащих компонентов не гарантируют адекватного контроля катализатора в условиях вариаций состава технологического газа, обычных при переработке кислого газа с низкой (менее 8% объёмн.) концентрацией сероводорода.

Для диагностики катализатора Клауса в процессе промышленной эксплуатации и прогнозирования его остаточного ресурса при переработке газа переменного состава разработана методика диагностики катализатора, основанная на феноменологической модели процесса [1], согласно которой активность катализатора оценивается константой скорости K расходования сероводорода на алюмооксидном катализаторе:

$$-d[\text{H}_2\text{S}]/dt = K[\text{H}_2\text{S}][\text{SO}_2]^{0.5}, \quad (1)$$

которая определяется:

$$K = (1 - c^{1/2}/c_0^{1/2})/(\tau c^{1/2}) = (c_0^{1/2}/c^{1/2} - 1)/(\tau c_0^{1/2}), \quad (2)$$

из исходных ($c_0 \equiv [\text{H}_2\text{S}]_0$) и конечных ($c \equiv [\text{H}_2\text{S}]$) концентраций сероводорода, достигаемых за время τ , при исходных соотношениях реагентов: $[\text{H}_2\text{S}]_0 = 2[\text{SO}_2]_0$.

Верификация методики к определению активности алюмооксидного катализатора процесса Клауса АО-НКЗ-2 производства ЗАО «Новомичуринский катализаторный завод» иллюстрируется данными лабораторных экспериментов [2], выполненных в лаборатории каталитических процессов

УД-13

сероочистки *Института катализа СО РАН*, результаты которых представлены на рисунке в форме зависимости коэффициента конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ от его исходной концентрации ($c_0=[\text{H}_2\text{S}]_0$).

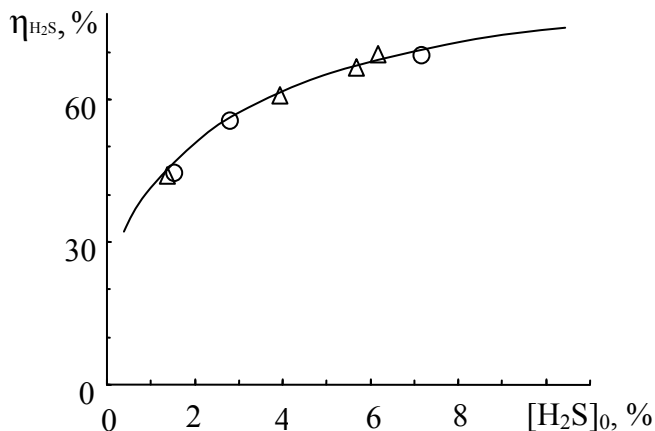


Рис. – Зависимость конверсии сероводорода $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ в реакции Клауса от исходной концентрации сероводорода $[\text{H}_2\text{S}]_0$ по данным лабораторных испытаний [2] катализатора АО-НКЗ-2 при $W=1800 \text{ час}^{-1}$ (точки) и расчёта по полуэмпирической модели [1] (кривая).

Сопоставление (см. рисунок) данных лабораторных экспериментов с результатами модельных расчётов подтверждает адекватность методики контроля катализаторов Клауса при вариациях состава газа (исходной концентрации сероводорода), позволяя применить к анализу промышленного процесса и пилотных испытаний катализаторов.

Для реальных условий эксплуатации в реакторе Клауса линии сероочистки коксового газа ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» при исходной концентрации $[\text{H}_2\text{S}]_0 \approx 1,2\%$ объёмн., температуре $240\text{--}250^\circ\text{C}$ и фиктивном (т.е. отнесённом ко всему объёму слоя) времени контакта $\tau^* \approx 1,7$ сек на катализаторе АО-НКЗ-2 значение константы скорости процесса (1) составило: $K_{\text{ind}}^* \approx 13 \text{ атм}^{-1/2} \text{ сек}^{-1}$ [3].

Независимые пилотные испытания катализатора выполнены на установке ООО «Институт Гипроникель», моделирующей все основные переделы SRU с расходом газа в масштабе до $1 \text{ м}^3/\text{час}$, что позволяет тестировать образцы промышленных катализаторов

с реальным зерном в диапазоне $W < 4000 \text{ час}^{-1}$. При средних значениях параметров на входе в реактор Клауса пилотной SRU: $[\text{H}_2\text{S}]_0 \approx 6\% \text{ об.}$; $\tau^* \sim 1 \text{ сек}$; $t_{\text{CR}} = 250^\circ\text{C}$, полученное в пилотных испытаниях значение константы скорости K_{pil} составило $13,4 \text{ атм}^{-1/2} \text{ сек}^{-1}$.

Совпадение ($K_{\text{ind}} \cong K_{\text{pil}}$) значений величины активности катализатора, измеренных в существенно различных условиях, как и лабораторная верификация (рисунок), подтверждает адекватность данной методики тестирования катализаторов на пилотной установке ООО «Институт Гипроникель» условиям промышленных SRU.

Литература

1. Платонов О.И. / IV Российская конф. «Проблемы дезактивации катализаторов», 6-9 сент. 2004, г. Омск. Тезисы докладов / Новосибирск: ИК СО РАН, 2004. С. 269-270.
2. Коваленко О.Н. и др. // Катализ в промышленности. 2005. № 4. С.23-28.
3. Платонов О.И. и др. // Катализ в промышленности. 2007. № 2. С.54-59.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

Казakov Д.А., Вольхин В.В.

*Пермский государственный технический университет,
Пермь, 614600, Комсомольский проспект, 29а,
E-mail: kazakovbiotech@mail.ru*

Метан попадает в атмосферу, как из естественных, так и антропогенных источников. Мощность антропогенных источников в настоящее время превышает мощность естественных. Увеличение содержания метана в атмосфере способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли в инфракрасной области спектра. При решении ряда экологических проблем, связанных с эмиссией метана из таких антропогенных источников, как угольные шахты и полигоны твёрдых бытовых отходов, может использоваться процесс биокаталитического окисления метана, осуществляемый метанотрофными бактериями. С точки зрения эффективного использования данного процесса важным является изучение его кинетических закономерностей. В соответствии с этим, цель настоящей работы заключается в исследовании кинетики биокаталитического окисления метана и описании полученных данных с использованием биокинетических моделей.

В качестве объекта исследования была выбрана смешанная культура бактерий, выделенная из речного ила и потребляющая метан в качестве единственного источника углерода и энергии. Культивирование проводили на синтетической минеральной среде в метановоздушной атмосфере на термостатируемой качалке при 30 °С.

В ходе экспериментальных исследований определены средние стехиометрические параметры окисления метана смешанной культурой бактерий: расходный коэффициент по метану $\alpha^{CH_4} = 2,0$ г CH_4 / г биомассы; расходный коэффициент по кислороду $\alpha^{O_2} = 2,4$ г O_2 / г биомассы; коэффициент выхода по углекислому газу $\alpha^{CO_2} = 0,3$ г CO_2 / г биомассы. Показано, что удельная скорость роста культуры зависит как от концентрации метана, так и от концентрации кислорода в газовой фазе. Это говорит о том, что для описания процесса бактериального роста и окисления метана могут быть использованы модели многосубстратной кинетики в мультипликативной форме следующего вида:

$$\mu = \Omega(c_1) \times \Theta(c_2) \quad , \quad (1)$$

где μ - удельная скорость роста, ч⁻¹;

c_1, c_2 - соответственно концентрации метана и кислорода, % (об.);

$\Omega(c_1), \Theta(c_2)$ - индивидуальные односубстратные модели для метана и кислорода, соответственно.

В качестве индивидуальных односубстратных моделей для метана и кислорода были рассмотрены следующие:

$$1) \text{ модель Моно:} \quad \mu(c) = \mu_{\max} \frac{c}{K_c + c} \quad , \quad (2)$$

где μ_{\max} - максимальная удельная скорость роста, ч⁻¹;

c - концентрация лимитирующего субстрата, % (об.);

K_c - константа насыщения, ч⁻¹;

$$2) \text{ модель Тиссера:} \quad \mu(c) = \mu_{\max} (1 - e^{-kc}) \quad , \quad (3)$$

где k - постоянный коэффициент;

$$3) \text{ модель Мозера:} \quad \mu(c) = \mu_{\max} \frac{c^\lambda}{K_c + c^\lambda} \quad , \quad (4)$$

где λ - константа.

Проанализированы все возможные сочетания перечисленных моделей в соответствии с уравнением (1). Параметры моделей определяли по экспериментальным данным, отражающим зависимость удельной скорости роста от концентрации метана и кислорода в газовой фазе, с использованием нелинейного регрессионного анализа. Расчёты проводили с использованием математического пакета статистической обработки данных **STATISTICA 6.0** (StatSoft, Inc., www.statsoft.com). Адекватность многосубстратных моделей оценивали по величине множественного коэффициента корреляции (R).

Результаты проведённых расчётов показывают, что процесс биокаталитического окисления метана можно достаточно точно описывать с использованием различных моделей многосубстратной кинетики в мультипликативной форме, поскольку множественный коэффициент корреляции для всех рассмотренных моделей близок к единице. Для наиболее точного предсказания скорости исследуемого процесса следует использовать модель Мозера-Мозера, которая характеризуется большей адекватностью ($R=0,951$) по сравнению с другими проанализированными моделями.

УД-15

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ ОТ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Серегина Л.К., Шаркина В.И., Соболевский В.С.

*«Новомосковский институт азотной промышленности»
ОАО НИАП, Тульская обл., Новомосковск, ул. Кирова, 11,
E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru*

Ужесточение требований к промышленным предприятиям по выбросам CO, углеводородов, оксидов азота и других вредных веществ, помимо разработки специальных методов очистки, заставляет обратить внимание на уже используемые каталитические системы, применяющиеся в процессах окисления CO, гидрирования, дегидрирования, изомеризации органических соединений и выпускаемых в промышленном масштабе.

Одной из таких систем является медьцинкалюмохромовая каталитическая композиция, составляющая основу широко известного низкотемпературного катализатора конверсии CO водяным паром – НТК-4, используемого в агрегатах синтеза аммиака. Нами, взамен НТК-4, был разработан новый образец-НТК-9, полученный экономичным, безотходным способом химического смешения соединений Cu, Zn, Al с хромовой кислотой. Катализатор НТК-9 имеет лучшие прочностные характеристики, более высокую стабильность, дает меньшую усадку при активации в колонне, устойчив к воздействию воды и водяного пара. Образец прошел успешные промышленные испытания в агрегате синтеза аммиака ОАО «Тольяттиазот» и опытно-промышленные испытания в процессе дегидрирования циклогексанола в циклогексанон.

Учитывая, что в состав НТК-9 входят активно используемые в каталитической очистке композиции, нами проведены испытания образца в форме таблеток и колец в процессе глубокого окисления CO в кислородсодержащих газах на пилотной установке Донецкого металлургического комбината. Показано, что в интервале температур катализа 250–400 °C при объемной скорости от 5000 до 20000 час⁻¹ более высокая степень очистки наблюдается при использовании катализатора в форме таблеток.

Проведены испытания на Магнитогорском металлургическом комбинате в очистке выбросных газов в присутствии и отсутствии серосодержащих соединений. Показано, что при наличии в газе ионов SO₄ степень превращения CO, близкая к 1, достигается при температуре 360 °C, что на 160 °C выше, чем в отсутствие серы.

УД-15

На опытно-промышленной установке Днепровского МК осуществлена очистка выбросных газов от углеводородов и полициклической ароматики. Согласно результатам испытаний, степень очистки газов от печи термообработки смолодоломитового отделения огнеупорно-известкового цеха составила (% масс.): от углеводородов 98,00-99,00; бенз(а)пирена 99,98-99,99 при входных концентрациях соответственно: углеводородов-14,75 кг/час, бенз(а)пирена-380 г/час при количестве выбросов 24800 м³/ч, температуре выбросов 180-200 °С, температуре катализа 450 °С.

Катализатор НТК-9 также обеспечивает очистку выбросных газов на промышленной термokatалитической установке от трудноокисляемых углеводородов (толуола, бензола, ацетона, ацетальдегида) в производстве товаров народного потребления.

Таким образом, катализатор НТК-9 может быть использован в очистке выбросных газов от СО и широкого спектра органических соединений.. Необходимое количество контакта может быть приготовлено на катализаторном производств ОАО НИАП.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА МЕТОДОМ «РЕВЕРС-ПРОЦЕСС» ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ЛИНИЙ ЦВЕТНОЙ ПЕЧАТИ

**Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Попова Г.Я.,
Кленов О.П., Тарарыкин А.Г.***

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
E-mail: vachum@catalysis.ru*

**ОАО «Редкинский катализаторный завод»,
Москва, ул. Обручева, дом 4, к.3*

Каталитические методы традиционно применяются для очистки отходящих газов сушильных и покрасочных отделений. Метод «Реверс-процесс» - один из наиболее эффективных и экономичных методов каталитического обезвреживания. В отличие от установок термокаталитического типа (УКО-ТК), где тепло реакции утилизируется в громоздких рекуперативных теплообменниках, в установках Реверс-процесс (УКО-РП) происходит регенеративный теплообмен, а роль утилизатора тепла играет инертная насадка, что позволяет существенно сократить затраты на установку в целом, главным образом за счет экономии энергоресурсов и стоимости технологического оборудования. В докладе содержатся результаты разработки УКО-ТК и УКО-РП для очистки выбросов от печатных машин Soloflex-1 (П1), Soloflex-2 (П2) и Primaflex (П3) полиграфического производства (табл.1).

Табл. 1. Характеристика газовой смеси, поступающей на очистку

1. Объемный расход газовой смеси: П1: 3000 нм ³ /ч П2: 3000 нм ³ /ч П3: 6900 нм ³ /ч	2. Температура газовой смеси: 55-80°С	3. Состав смеси и концентрация компонентов в воздухе, г/м ³ : этанол (Э): 5,0-6,2 этилацетат (ЭА): 2,0-3,0 пары воды: 6,8% об.
--	--	--

Отходящие газы от печатных машин собираются в общем коллекторе и направляются на очистку. В зависимости от условий производства, возможна совместная и раздельная работа 3-х печатных машин. Отсюда возникает дискретность в изменении расхода газовых выбросов. Целесообразность применения метода «Реверс-процесс» в настоящей работе обусловлена особенностями работы основного технологического оборудования: постоянные изменения концентраций Э и ЭА в пределах 7-9,2 г/м³, что в пересчете на адиабатический разогрев составляет 145-195°С,

а также значительные дискретные колебания расхода выбросных газов при различных режимах: 3000, 6000, 6900, 9900 и 12900 нм³/ч.

Основные результаты настоящей работы заключаются в следующем:

1. Исследована активность в реакциях глубокого окисления **ЭА** и **Э** ряда промышленных катализаторов: Pd-содержащих П-4 и ШПК-0,5 в форме шариков Ø0,5 мм, оксидного Cu/Cr/Al катализатора ИКТ-12-8 в форме цилиндров 4 мм и колец 10 мм. Исследование активности и кинетики окисления выполнено в проточно-циркуляционной установке с хроматографическим анализом компонентов реакционной смеси. Катализаторы П-4 и ШПК-0,5 показали более высокую активность в сравнении с катализатором ИКТ-12-8, однако худшую селективность по продуктам глубокого окисления. Поскольку стоимости Pd-содержащих и оксидных катализаторов различаются на порядок, это определило выбор катализатора ИКТ-12-8. К тому же катализатор в форме колец 10 мм создает низкое гидравлическое сопротивление слоя, что особенно важно при максимальном расходе газа.

2. Проведено математическое моделирование каталитических реакторов для установок УКО-ТК и УКО-РП, исследована устойчивость работы установок при всех технологических режимах.

3. С помощью программного продукта Fluent 6.1 проведено аэродинамическое моделирование режимов течения потоков в реакторах, результаты которого были учтены при проектировании реакторов. Разработаны конструкции реакторов, позволяющие минимизировать неоднородности и локальные перегревы в слое катализатора, что повышает эффективность очистки и срок службы катализатора.

4. Определены основные технологические и конструктивные характеристики УКО-ТК и УКО-РП:

Параметры	УКО-ТК	УКО-РП
1. Линейная скорость, нм/с	0,33-1,42	0,18-0,78
2. Объем катализатора, м ³	1,4	2,44
3. Объем инертной насадки, м ³	-	2,8
4. Температура на входе в реактор, °С	290-310	55-80
5. Температура в слое катализатора, °С	300-495	280-650
6. Эффективность очистки, не менее, %	96,0%	98,0%
7. Гидравлическое сопротивление УКО, Па, в том числе реактора	7600 4000	3500 2000
8. Теплообменник	Кожухотрубный двухходовой	-
9. Потребляемая мощность, кВт-ч/1000м ³	7,0	2,4
10. Себестоимость очистки, руб./1000 м ³	30,4	13,3

УД-16

Разработаны два варианта технологической схемы процесса, и по результатам сравнения экономических и технологических показателей УКО-ТК и УКО-РП выбран оптимальный – **каталитическая очистка по методу «Реверс-процесс»**.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА НА ОСНОВЕ НЕРАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА

**Борисова Е.С., Лобынцев Е.А.*, Полухина И.А.,
Славинская Е.М., Ханаев В.М.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Пр. акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск*

**Омский филиал Института катализа,
ул. Нефтезаводская, 54, 644040, Омск*

В настоящее время при очистке выхлопных газов дизельных двигателей внутреннего сгорания одной из главных задач является очистка газов от токсичных примесей при запуске двигателя, когда температура газов еще достаточно низка. Она решается на основе разработки катализаторов, устойчиво окисляющих СО при низких температурах. Известно, что наиболее эффективными катализаторами окисления СО являются нанесенные катализаторы, содержащие в своем составе платину. Обычно содержание платины в катализаторах окисления СО составляет 0.02-0.2% масс. Учитывая высокую стоимость платины, актуальной является задача снижения содержания платины в катализаторах окисления СО при сохранении степени очистки газов. Наряду с разработкой новых типов низкопроцентных платиновых катализаторов окисления СО, обладающих высокой активностью при малом содержании активного компонента, представляется целесообразным провести анализ возможности повышения активности сотового блока в целом. Этого можно добиться за счет оптимального распределения активного компонента по длине блока. В условиях существования диффузионного торможения для реагентов условия работы активного компонента катализатора становятся различными по длине каталитического слоя. Это создает предпосылки для оптимизации распределения активного компонента с целью повышения степени превращения при фиксированной массе платины или ее уменьшения при заданной степени превращения [1-5].

В данной работе были получены экспериментальные данные по влиянию концентрации Pt на окисление СО, сформулирована задача для определения оптимального профиля распределения активного компонента по длине катализатора, предложены методы

УД-17

решения данной задачи и приведены расчетные распределения активного компонента по длине реактора, которые позволяют значительно увеличить эффективность работы каталитического блока.

Литература

1. Ханаев В.М., Борисова Е.С., Носков А.С. Оптимизация распределения активного компонента в каталитическом слое. Доклады Академии Наук, Т.385, №5, с.644-647. 2002.
2. V.M. Khanaev, E.S. Borisova and A.S. Noskov Optimization of the active component distribution through the catalyst bed [Chemical Engineering Science Volume 59, Issue 6](#), March 2004, Pages 1213-1220.
3. V.M. Khanaev, E.S. Borisova, L.I. Galkina and A.S. Noskov, Improvement of the catalytic monoliths efficiency for CO oxidation using non-uniform active component distribution along the monolith length. Chemical Engineering Journal Volume 102, Issue 1, 15 August 2004, Pages 35-44.
4. V.M. Khanaev, E.S. Borisova and A.S. Noskov Optimization of the active component distribution through the catalyst bed for the case of adiabatic reactor Chemical Engineering Science, 2005, Volume 60, Issue 21. Pp. 5792-5802.
5. В.М. Ханаев, Е.С. Борисова, А.С. Носков "Оптимальное распределение активного компонента при каталитическом окислении метана" ТОХТ, 2005, т.39, №5, с.1-9.

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ ЗОЛОТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДОЖИГАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ И АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗАХ

Мороз Б.Л., Пыряев П.А., Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск 630090, E-mail: moroz@catalysis.ru*

Известно, что частицы золота, нанесённые на оксиды других металлов, являются активными катализаторами низкотемпературного окисления монооксида углерода. В связи с этим проводятся исследования по использованию Au катализаторов для очистки воздуха в закрытых помещениях, промышленных выбросов и выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания от CO. Наиболее активные катализаторы получены нанесением золота на $Mg(OH)_2$ и оксиды металлов 1-го переходного ряда, однако эти носители по разным причинам не перспективны для широкомасштабного применения.

В Институте катализа СО РАН, начиная с 2001 г., изучаются способы получения наночастиц золота на оксиде алюминия - дешевом и доступном носителе с регулируемой пористостью и высокой устойчивостью к действию влаги. С целью оптимизации методики приготовления катализаторов Au/ Al_2O_3 исследуются факторы, влияющие на их активность в окислении CO, и оценивается возможность практического применения этих систем для дожигания примеси CO в воздухе и автомобильных выбросах. В докладе представлен обзор результатов этой работы.

Объектами изучения служили катализаторы Au/ Al_2O_3 с содержанием Au 1-2 масс.%, приготовленные с использованием $HAuCl_4$, анионных гидроксокомплексов Au(III) или β -дикетонатных производных диметилзолота(III). Эти соединения наносили на различные формы Al_2O_3 и разлагали обработкой водородом или воздухом при повышенных температурах. Полученные системы характеризовали методами РФА, ПЭМВР, ЭСДО и РФЭС. Измерение активности катализаторов проводили в проточном реакторе дифференциального типа с фиксированным слоем образца (размер частиц 0.2-1.0 мм) при 25-100°C и атмосферном давлении ($CO:O_2 = 1:20$, баланс - азот).

Применение хлоридных или гидроксидных комплексов Au(III), способных к прочному связыванию с поверхностью Al_2O_3 , позволяет получить катализаторы, которые содержат частицы металлического золота размером от 2 до 5 нм и оксидные кластеры

УД-18

золота, закрепленные на поверхностных группах носителя. Использование золотоорганических соединений дает системы «корочкового» типа с диаметром частиц Au ≥ 8 нм. Показано, что высокую активность в окислении примеси СО в воздушном потоке при температурах, близких к комнатной, проявляют только катализаторы Au/Al₂O₃, содержащие частицы золота размером ≤ 5 нм и тщательно отмытые от примеси хлорид-ионов (< 100 ppm Cl). Установлено, что добавление к реакционной смеси 2-10 об.% водяного пара приводит к увеличению активности Au катализаторов и способствует повышению стабильности их работы. Катализатор 1.4 % Au/Al₂O₃, приготовленный методом анионной адсорбции, при испытании в условиях, заданных в ТУ 837-221-04873044-2001 для промышленных фильтров очистки воздуха от СО (температура 25°C, концентрация СО в воздушном потоке 0.5 мг/л, относительная влажность 85-90 %), обеспечил значительно более глубокую степень очистки воздуха от СО (средняя степень превращения СО 99.6%), чем серийный палладиевый катализатор АК-62, содержащий 2.6 масс.% Pd.

Разработана процедура приготовления катализаторов, содержащих наноразмерные частицы золота на тонких порошках δ -Al₂O₃, которые можно наносить из водных суспензий на блоки сотовой структуры. Реакционная смесь, в которой испытывали эти катализаторы, моделировала особенности состава выхлопных газов дизельных двигателей (содержание СО ~ 0.1 об.%, дефицит O₂ по сравнению с его содержанием в воздухе, высокое содержание паров H₂O). В присутствии катализаторов Au/ δ -Al₂O₃ в нескольких последовательных циклах измерения кривых зажигания была зафиксирована такая же температура достижения 50%-ной конверсии СО ($T_{50} = 30-50^\circ\text{C}$), что и в присутствии серийного платинового катализатора LNX 5411В (США) для очистки дизельного выхлопа. После обработки Au катализаторов воздушным потоком, содержащим 10 об.% H₂O, при 700°C их активность остается неизменной, тогда как в случае Pt катализатора T_{50} повышается до $\approx 100^\circ\text{C}$. Данные физических методов исследования позволяют предположить, что высокая термостабильность Au катализаторов обусловлена эпитаксиальным сращиванием наноразмерных кристаллитов Au с поверхностью Al₂O₃. В докладе также рассматриваются различные виды композитных Au-Pt катализаторов, обладающих более высокой устойчивостью к отравляющему действию примесей CH_x в реакционном потоке по сравнению с монометаллическими Au катализаторами.

Авторы благодарят профессора, д.т.н. А.С. Носкова за исключительно полезное обсуждение перспектив практического применения золотых катализаторов, а также А.С. Бобриня (ИК СО РАН) и И.А. Антонову (ФГУП «ЭНПО «Неорганика») за помощь в проведении каталитических испытаний. Работа проводилась при финансовой поддержке Интеграционной междисциплинарной программы СО РАН (грант № 79).

УД-19

МИГРАЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ АВТОМОБИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Порсин А.В.¹, Денисов С.П.¹, Аликин Е.А.¹, Данченко Н.М.¹
Смирнов М.Ю.², Бухтияров В.И.²

¹ФГУП Уральский электрохимический комбинат, Новоуральск,
ул. Дзержинского, 2, e-mail: uvm88@uiep.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
проспект Академика Лаврентьева, 5, e-mail: vib@catalysis.ru

Pt-Rh катализаторы широко применяются в процессах нейтрализации выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. Условия работы таких катализаторов характеризуются меняющимся составом окислительно-восстановительной газовой среды и высокой температурой, достигающей 1000 °С, что требует от катализаторов высокой стабильности. В этой связи важно исследовать изменения, происходящие с катализаторами при их старении в процессе эксплуатации.

В работе исследован промышленный двухслойный Pt-Rh катализатор В08/40, нанесенный на кордиеритовый носитель. В состав первого (внутреннего) слоя исходного катализатора, который имеет толщину 20÷40 микрон, входит CeO_2 и $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Второй (внешний) слой толщиной 5÷10 микрон состоит из $\text{Rh}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Такое распределение компонентов катализатора обеспечивает разнесение Rh от Pt и CeO_2 на расстояние от нескольких микрон до нескольких десятков микрон.

Катализатор был испытан при различных условиях:

- на автомобиле с продолжительностью испытаний до 120000 км;
- на моторном стенде при изменениях температуры в диапазоне 950÷1050 °С;
- в гидротермальном старении при температурах 980 и 1050 °С.

После проведенных испытаний состояние катализатора было исследовано методами РФА, РФЭС, ПЭМ, БЭТ, рентгеновского микроанализа с пространственным разрешением 1 микрон.

В результате исследований установлено, что во время эксплуатации в автомобиле Pt и Rh мигрируют на расстояния до нескольких десятков микрон, так что происходит образование частиц Pt-Rh сплава. Более того, было обнаружено, что имеет место перенос благородных металлов с Al_2O_3 на CeO_2 в пределах одного слоя катализатора, а также из одного слоя катализатора в другой. Размер частиц Pt-Rh сплава составляет 15-40 нм.

Детальные исследования образцов катализатора после нескольких часов испытания на моторном стенде показали, что в этих условиях также образуются частицы Pt-Rh сплава. Частицы сплава обнаруживаются как на Al_2O_3 , так и на CeO_2 , хотя по методике приготовления благородные металлы были нанесены только на оксид алюминия. Увеличение продолжительности испытания катализатора на моторном стенде приводит к практически полному переносу благородных металлов на CeO_2 . Частицы Pt-Rh на Al_2O_3 имеют размер 10-15 нм, в то время как на CeO_2 они присутствуют в более дисперсном состоянии – размер частиц составляет 2÷5 нм.

Наблюдаемый меньший размер Pt-Rh частиц на CeO_2 , по сравнению с частицами, обнаруживаемыми на Al_2O_3 , может быть следствием более сильного взаимодействия между частицами благородного металла и поверхностью CeO_2 . Подтверждением данному предположению служит наблюдаемый методом ПЭМ с высоким разрешением эпитаксиальный характер взаимодействия между Pt-Rh частицами и поверхностью CeO_2 .

Процесс образования Pt-Rh сплава в катализаторе B08/40, подвергнутого гидротермальному старению, был исследован методом РФА. По сдвигу рефлексов, отвечающих платине, в сторону увеличения угла 2θ было установлено, что температура обработки катализатора является одним из факторов, играющих определяющую роль в образовании сплава. После обработки катализатора при температуре выше 1000 °С сдвиг рефлексов Pt становится существенным, указывая на эффективное сплавление платины с родием в этих условиях. По данным БЭТ, с ростом температуры обработки происходит также уменьшение удельной поверхности катализатора. Приводятся также результаты, полученные методом рентгеновского микроанализа, по исследованию влияния температуры гидротермального старения на процессы миграции благородных металлов с Al_2O_3 на CeO_2 и из одного слоя катализатора в другой, сопровождаемые образованием частиц Pt-Rh сплава.

В работе обсуждается влияние, которое может оказывать миграция и сплавление благородных металлов на эксплуатационные характеристики катализаторов нейтрализации выхлопных газов автомобилей.

УД-20

ПЕРЕДОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ – ОСНОВА УСПЕШНОГО ДИЗАЙНА МОБИЛЬНЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТОКСИЧЕСКИХ ЭМИССИЙ

Малышев А.

SASOL Germany GmbH, Anckelmannsplz. 1, D-20537 Hamburg,
Email: alexander.malyschew@de.sasol.com

Носители катализаторов нейтрализации токсических эмиссий (мобильных и стационарных) обычно располагаются тонким слоем на пассивном (желательно, нейтральном) субстрате (металлическом или керамическом) и призваны обеспечивать длительную и стабильную работу каталитических субстанций – как правило благородных или/и редких металлов (рис. 1).

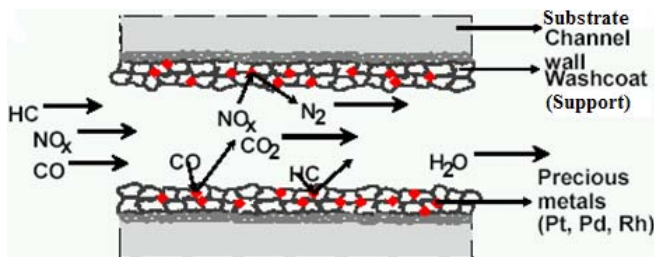


Рис. 1. Схематическая конструкция нейтрализатора с указанием положения носителя (support).

Выполнение вышеуказанных задач носителя осуществляется следующими его уникальными свойствами:

1. Чистота (особенно по Na и Fe или по другим элементам в конкретных приложениях);
2. Фазовая однородность (преимущественно - γ -, но возможны так же δ - и θ -);
3. Программируемая кислотно-основная характеристика;
4. Тепловая стабильность этой фазовой структуры в различных атмосферах и при варьируемой влажности;
5. Стабилизируемость водной суспензии носителя в присутствии солей каталитически активных металлов («вошкоата») и ее адгезивность к субстратам;
6. Легкость превращения транспортной формы – легкосыпучего и не пылящего порошка в тонкую суспензивную пыль.

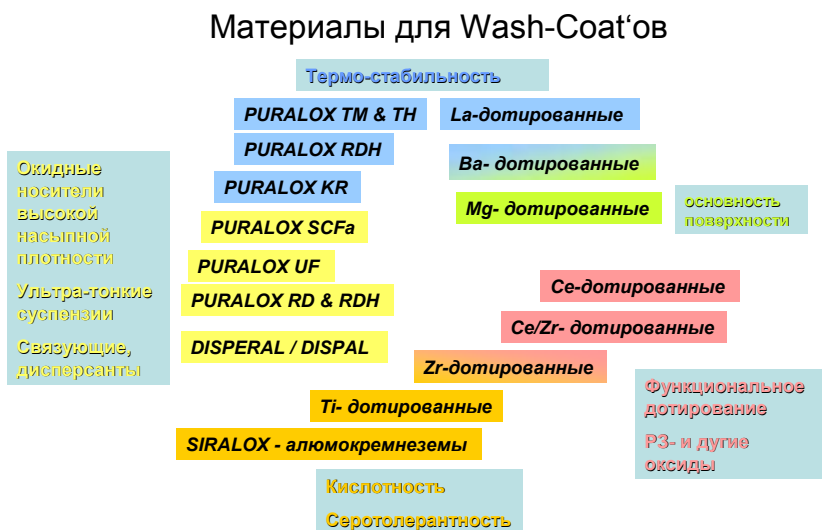
Специальная технология получения активированных оксидов алюминия (кремния, магния и некоторых РЗЭ) по схемам «ALFOL» и «TAM» позволяет обеспечить выполнение всех 5-ти условий.

Технология «ALFOL» предполагает превращение металлического алюминия (кремния, магния) в оксиды через стадию этилатов (алкилатов) с их последующим окислением и гидролизом. Технология «ТАМ» – прямое алкоксилирование и последующий гидролиз. В обоих случаях промежуточные органические интермедиаты обеспечивают высокую чистоту и программируемую морфологию конечного продукта. Соответственно программируем и фазовый состав результирующего оксида.

Условия гидролиза алкоксилата позволяют обеспечить термо-стабилизационные качества результирующего материала, закрепляемые последующей гидротермальной обработкой гидролизата. Эти же характеристики вместе с кислотно-основными свойствами поверхности могут обеспечены/усилены введением в кристаллическую решетку носителя (или только на его поверхность) т.н. дотирующих элементов (La, Ba, Ti и т. д.) единично или в форме смешанных оксидов (твердых растворов, эвтектических смесей).

Стабильность суспензий для нанесения каталитических систем на субстраты обеспечивается как легкой размалываемостью порошков оксидов (до состояния обеспечения кинематической устойчивости), так и добавлением специальных минеральных стабилизаторов той же, что и у собственно носителей природы (DISPERAL).

В целом диапазон свойств оксидных носителей для нейтрализационных катализаторов может быть представлен схемой ниже.



**БЛОЧНЫЕ Pt(Pd)-Mn-Al-O КАТАЛИЗАТОРЫ
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ
ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ**

**Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Порсин А.В.*,
Денисов С.П.*, Данченко Н.М.***

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
прос. Акад. Лаверентьева, 5, Россия, 630090, zri@catalysis.ru*

**Уральский Электрoхимический комбинат, Новоуральск, Россия*

В системах нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей (ОГ ДД) традиционно используются металлы платиной группы – Pt, Pd и Rh, обладающие высокой каталитической активностью в окислении CO и углеводородов. В последние годы наблюдается тенденция к волнообразному увеличению преимущественного содержания в катализаторах то Pt, то Pd, что определяется, в основном, не каталитическими свойствами Pt и Pd, а их рыночной стоимостью. Перспективным способом совершенствования катализаторов нейтрализации ОГ ДД является разработка каталитических систем, содержащих благородный металл – оксид переходного металла [1]. Для большинства из этих систем отмечается проявление синергетического эффекта в реакциях окисления различных углеводородов [2-5] и CO, что позволяет снизить содержание Pt-Pd без потери каталитической активности в области низких температур («холодный старт»). Ранее нами наблюдался синергетический эффект оксидных соединений марганца и Pt(Pd) для блочных марганецалюмооксидных катализаторов, модифицированных добавками Pt или Pd (1 мас.%) в реакциях окисления метана [6] и бутана [7]. Кроме того, марганецалюмооксидные катализаторы обладают высокой термостабильностью, что делает их перспективными для каталитических конвекторов, расположенных близко к двигателю и работающих при высоких температурах.

В работе суммированы результаты по изучению свойств блочных катализаторов с вторичным покрытием на основе Pt-MnO_x/Al₂O₃, Pd-MnO_x/Al₂O₃ и Pt-Pd-MnO_x/Al₂O₃ в реакциях окисления бутана и удаления C₃-углеводородов, CO и NO в зависимости от предшественника и содержания Pt-Pd. В качестве предшественника платины использовали H₂PtCl₆, H₂[Pt(OH)₆] и PtX, палладия – H₂PdCl₄, Pd(NO₃)₂ и Pd(CH₃COO)₂. Суммарное содержание Pt-Pd варьировали в пределах 0-30 г/фут³ (или 0-0.2 мас.%).

Показано, что при одинаковом содержании благородного металла $Pt-MnO_x/Al_2O_3$ катализаторы более активны в окислении бутана (0.1 об.% C_4H_{10} в воздухе, 12000 ч^{-1}), чем $Pd-MnO_x/Al_2O_3$. При содержании Pt в $Pt-MnO_x/Al_2O_3$ образцах 20 г/фут^3 активность в окислении бутана возрастает в ряду: $H_2PtCl_6 \sim H_2[Pt(OH)_6] < PtX$. При одинаковом предшественнике Pt, активность в окислении бутана возрастает с ростом содержания Pt до 30 г/фут^3 , и слабо изменяется при повышении содержания Pt до 75 г/фут^3 .

В тесте DIESEL (1900 ppm CO , $200 \text{ ppm C}_3\text{H}_6$, $100 \text{ ppm C}_3\text{H}_8$, 300 ppm NO , 14.6 об.% O_2 , 2.5 об.% CO_2 , 3.9 об.% H_2O , азот – остальное, 67000 ч^{-1}) наблюдаются аналогичные закономерности. Активность возрастает с ростом содержания Pt в $Pt-MnO_x/Al_2O_3$ образце, на что указывает уменьшение температуры достижения 50%-ной конверсии углеводородов и CO (рис).

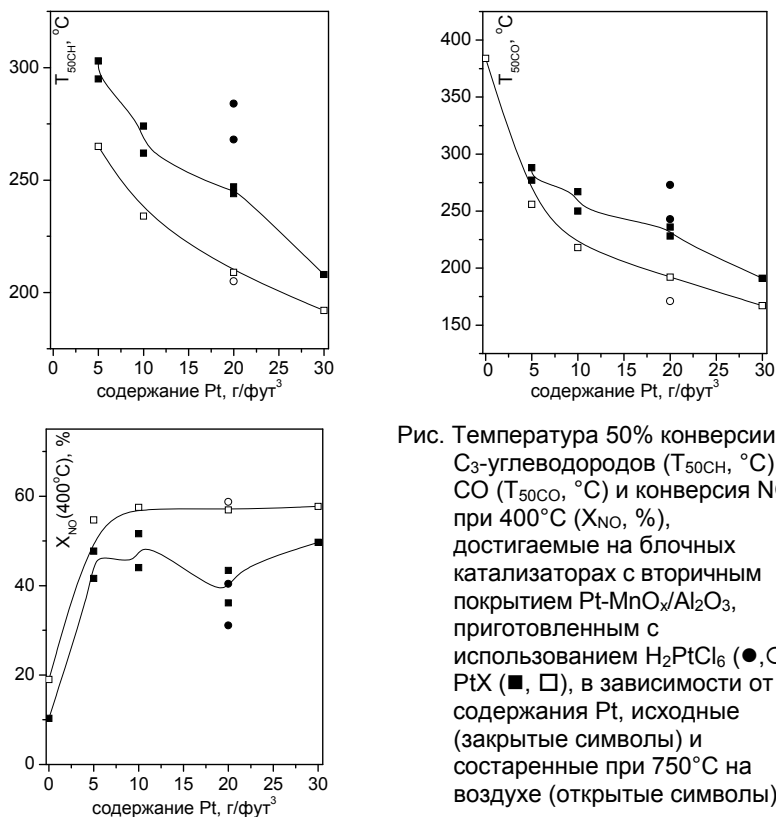


Рис. Температура 50% конверсии C_3 -углеводородов (T_{50CH_4} , °C) и CO (T_{50CO} , °C) и конверсия NO при $400^\circ C$ (X_{NO} , %), достигаемые на блочных катализаторах с вторичным покрытием $Pt-MnO_x/Al_2O_3$, приготовленным с использованием H_2PtCl_6 (●, ○) и PtX (■, □), в зависимости от содержания Pt, исходные (закрытые символы) и состаренные при $750^\circ C$ на воздухе (открытые символы).

УД-21

Старение образцов при 750°C в атмосфере воздуха приводит к повышению активности катализаторов, особенно по эффективности очистки от NO (рис.). При одинаковой загрузке Pt (20 г/фут³) образец, приготовленный с использованием PtX, является более активным в окислении C₃-углеводородов и CO по сравнению с образцом, приготовленным из H₂PtCl₆, и образцом Pd-MnO_x/Al₂O₃. Влияние соединения-предшественника Pt нивелируется после старения.

Марганецалюмооксидные катализаторы с добавками Pt, составы которых предложены на основе синергетического эффекта Pt с MnO_x в ряде реакций окисления углеводородов (метана [6], бутана [7]), позволяют снизить содержание Pt до 20 г/фут³ в каталитических системах очистки ОГ ДД. Дальнейшее снижение содержания Pt возможно путем введения в состав катализатора палладия в количестве 10-15 г/фут³.

Литература

1. R.M. Heck, R.J. Farrauto. Catalytic air pollution control. Commercial Technology. New York, VNR, 1995, P.206.
2. J. Carno, M. Ferrandon, E. Bjornbom, S. Jaras, Appl. Catal., A 155 (1997) 265.
3. M. Ferrandon, J. Carno, S. Jaras, E. Bjornbom, Appl. Catal., A 180 (1999) 141.
4. Y.J. Mergler, J. Hoebink, B.E. Nieuwenhuys, J. Catal., 167 (1997) 305.
5. B.E. Nieuwenhuys, Adv. Catal. 44 (1999) 259.
6. S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, et. al., Topics in Catal., 30/31 (2004) 293.
7. S.A. Yashnik, Z.R. Ismagilov, A.V. Porsin, et. al., Topics in Catal. 42-43 (2007) 465.

ПРОБЛЕМЫ, ТРЕБУЮЩИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ НА ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ

Сайкин А.М.

*Научно-производственная компания «Агродизель»,
Москва, 105066, ул. Ст. Басманная, 28/2, к.49, E-mail: eco2@bk.ru*

Каталитические окислительные нейтрализаторы (КОН) с катализатором на основе платины нашли широкое применение для очистки отработавших газов (ОГ) дизелей от оксида углерода (СО) и продуктов неполного сгорания топлива в горнорудной промышленности, на подвижном рельсовом оборудовании, на городском и коммунальном транспорте, в стационарных установках. Опытно-промышленное и серийное производство КОН было начато в НИЛТД, на п/я ЯО-100/3 (г. Сафоново) в 1970-х годах, затем организовано на Редкинском опытном заводе (г. Редкино Московской обл.), в ФГУП УЭХК (г. Новоуральск) и др. предприятиях. КОН считаются перспективными средствами очистки ОГ дизелей для обеспечения требований ЕВРО-4, ЕВРО-5.

Вместе с тем имеется несколько проблем, которые могут ограничить применение КОН и изменить оценку эффективности и целесообразности их применения.

Первая – относительно невысокая доля КОН в снижении суммарной токсичности ОГ дизеля с учетом эксплуатационных температурных режимов системы выпуска ОГ дизеля. Для режимов работы дизеля с температурами ОГ более 300-350°С при средней эффективности очистки ОГ от СО в 85%, от углеводородов, включая акролеин, формальдегид, – в 75%, от сажи – в 15%, доля КОН не превышает 20-22% применительно к требованиям ГОСГОРТЕХНАДЗОРА, а в отношении вредных веществ, нормируемых правилами 49 ЕЭК ООН, доля КОН не превышает 10%. Для режимов работы дизеля с температурой ОГ ниже 300°С доля КОН в снижении суммарной токсичности ОГ дизеля не превышает 2-5%. При оценке по 13-ти ступенчатому циклу (правила 49) эффективность КОН в снижении суммарной токсичности ОГ не превышает 9%. Эти оценки сделаны для двигателя КАМАЗ-740, соответствующего требованиям ЕВРО-2, по методике /1/.

Проведенное нами изучение условий эксплуатации большегрузных карьерных самосвалов КАТ-785С в карьере глубиной 352 метра на 6 машинах в течение 3-х месяцев работы (всего 13966 рейсов), у которых поддерживается наиболее

УД-22

длительная и высокая температура ОГ за ездовой цикл, показало следующее. Усредненная доля времени движения самосвала с грузом составила 40%, движения самосвала без груза – 23%, время погрузки составило 16%, время простоя порожнего самосвала – 18% и время простоя груженого самосвала – 3%. Установлено, что время эффективной работы КОН (температура ОГ более 300°C) составляет 60% ездового цикла (рейса) самосвала. Однако эта величина не отражает величину фактического вредного воздействия ОГ самосвала на персонал. Дело заключается в том, что очищенные от СО и СН с помощью КОН ОГ выбрасываются в атмосферу карьера при движении самосвалов. При этом ОГ успевают сильно разбавиться – до 300-800 раз, прежде, чем попадают в кабину водителя движущегося следом другого самосвала.

Значительно большее вредное воздействие на персонал мало очищенных и менее разбавленных (в среднем от 100 до 300 раз) ОГ в карьере происходит в местах разгрузки, погрузки и простоя самосвалов, в которых температура ОГ ниже 300°C, а количество техники (в т.ч. экскаватор) и работающего персонала большее, чем на карьерных дорогах.

Вторая. В КОН с платиновым катализатором наряду с окислением СО и СН до безвредных CO_2 и H_2O при температурах ниже 350°C оксид азота (NO), содержание которого в ОГ без КОН превышает 90%, окисляется до диоксида азота (NO_2). Последний в 6 раз токсичнее NO [2]. Т.е., наряду с очисткой ОГ от СО и СН, КОН приводит: к увеличению токсичности ОГ из-за увеличения содержания в них NO_2 и к прямому вредному воздействию мало разбавленных и более токсичных ОГ на рабочий персонал карьера. Без КОН окисление NO до NO_2 в атмосфере происходит в течение нескольких суток. Эффект увеличения содержания NO_2 в ОГ при оценке КОН ранее не учитывался, хотя он промышленно используется для очистки ОГ с помощью КОН с платиновым катализатором от оксидов азота по технологии, получившей название SCR [3]. По этой технологии при подаче в ОГ мочевины осуществляется восстановление азота из NO_x .

Расчет суммарной токсичности ОГ дизеля КАМАЗ-740 с учетом этого эффекта по правилу 49 показывает, что токсичность ОГ дизеля не уменьшается в результате очистки ОГ от СО и СН, а увеличивается на 14% из-за увеличения содержания в ОГ NO_2 .

Таким образом, при применении КОН для очистки ОГ дизелей, необходимо исключить режимы работы КОН, приводящие к окислению NO до NO_2 , которые осуществляются при температурах ОГ до 350-450°C (величина температуры зависит от типа

применяемого катализатора). Это достигается путем байпасной установки КОН в системе выпуска дизеля. Такая схема системы выпуска позволяет направлять ОГ минуя КОН при температурах ОГ ниже указанных. При реализации этой схемы достигается максимальная эффективность снижения токсичности ОГ дизеля путем очистки ОГ от СО и СН, исключает окисление оксида азота до диоксида азота и способствует снижению темпов отравления катализатора в КОН при эксплуатации из-за его закоксовывания и отравления при низких температурах.

Литература

1. Временная методика определения предотвращенного экологического ущерба. / Л.В. Вершков и др. –М., 1999. –68с.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. ГН.2.2.5.686-98. –М., Минздрав РФ., 1998. –207с.
3. Корнилов Г.С. Теоретическое и экспериментальное обоснование способов улучшения экологических показателей и экономичности автомобильных дизелей. Докторская диссертация. –М., НАМИ, 2005. – 429с.

**ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО
ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н.,
Андреев Д.Е.**

*Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН, Черноголовка, Московская обл.,
Ногинский р-н, Черноголовка, ул. Институтская, д.8, 142432,
borsch@ism.ac.ru, Help@ism.ac.ru*

Каталитические реакции глубокого окисления СО и углеводородов лежат в основе экологически важных процессов обезвреживания выхлопных газов автотранспорта и выбросов производств, а также беспламенных генераторов тепла.

Ранее нами было обнаружено, что каталитической активностью в процессах окисления СО и углеводородов обладают пористые 3d-металлы (типа металлов Ренея).

Традиционный способ получения металлов Ренея – выщелачивание многокомпонентных интерметаллидов (в данном случае алюминидов) металлов. В данной работе исходные интерметаллиды были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В основе метода СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия нескольких химических элементов, соединений, протекающая в режиме направленного горения. При этом не требуется ни сложного оборудования, ни больших энергозатрат. Кроме того метод СВС позволяет получать изделие в виде пористых блоков и оболочек. Поэтому он является перспективной основой для технологического производства катализаторов в виде монолитных блоков с пористой структурой.

В связи с этим были проведены исследования активности катализаторов, полученных выщелачиванием СВС-интерметаллидов $(NiAl_3)_x(CoAl_3)_y$, в реакциях полного окисления СО и углеводородов. В полученных пористых (до 9 м²/г) образцах содержание кобальта в расчете на никель варьировалось от 0 до 30 масс.%. С увеличением содержания кобальта активность катализаторов возрастает. 80%-ная конверсия СО достигается при температуре 200-250°С, а пропана – при 350°С. Для образца катализатора с содержанием кобальта 20% масс. были проведены исследования кинетики реакций окисления СО и пропана в потоке и найдены значения энергий активации, составляющие 74 КДж/моль и 247 КДж/моль соответственно. Эти значения согласуются с

литературными данными для катализаторов с близкой активностью.

Недостатком исследованных систем является невысокая стабильность при длительной эксплуатации. Для стабилизации катализаторов в состав интерметаллида была введена добавка Mn. Результаты испытаний таких катализаторов показали, что введение добавки не только стабилизирует образец, но и увеличивает его активность в процессах окисления.

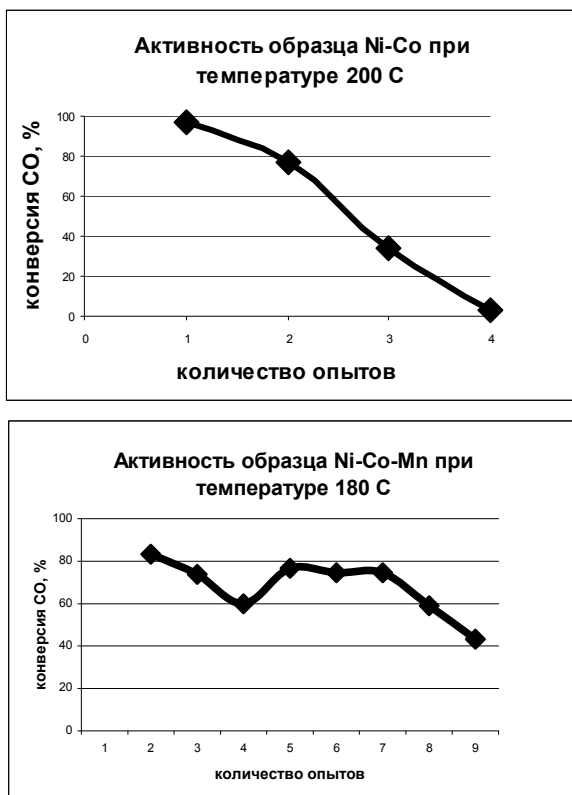
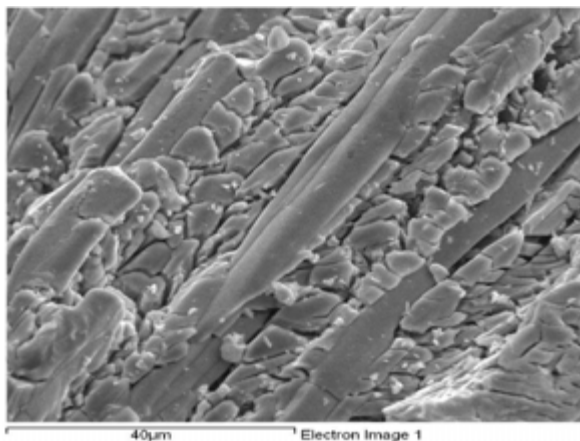


Рис. 1. Зависимость активности образцов в процессе окисления CO от количества опытов

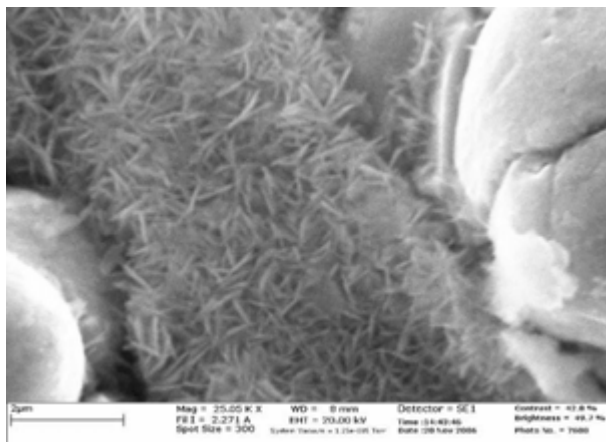
Исследования микроструктуры поверхности катализаторов показали, что на участках образца, обогащенных марганцем, образуется густой слой наноразмерных волосков (толщина волосков порядка 80-90 нм), состоящих, по-видимому, из оксида марганца. Однако таких участков сравнительно мало и они не

УД-23

вносят существенного вклада в увеличение удельной поверхности образцов.



Ni – Co



Ni-Co-Mn

Рис. 2. Микроструктура образцов различного состава

Экспериментальная оценка активности катализаторов проводилась в проточном кварцевом реакторе с поворотным потоком газа на модельной смеси, состоящей из 0,3 об.% пропана, 0,5 об.% CO, 5,8 об.% кислорода, остальное – азот. Относительная объемная скорость газа составляла $120\ 000\ \text{ч}^{-1}$.

Проведенные исследования показывают, что СВС-интерметаллиды являются перспективными объектами для дальнейшего исследования в качестве прекурсоров катализаторов для глубокого окисления CO и углеводородов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

**Радкевич В.З., Сенько Т.Л., Хаминец С.Г.,
Вильсон К.***, Егиазаров Ю.Г.

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, radkevich_vz@ifoch.bas-net.by

**Йоркский университет, Йорк, Англия, kw13@york.ac.uk*

Создание новых катализаторов окисления СО, активных при температурах окружающей среды и не отравляющихся парами воды, является важной экологической проблемой.

Углеродные волокнистые материалы, обладающие развитой поверхностью контакта и высокой устойчивостью в агрессивных средах, представляют интерес как эффективные носители для приготовления таких катализаторов.

В настоящей работе в качестве носителей для приготовления каталитических систем низкотемпературного окисления СО использовали углеродные волокнистые материалы гидрофильный – карбопон и гидрофобный – бусофит (диаметр волокон – 5-10 мкм, величина сорбции воды 0,64-0,38 и 0,17 см³/г, средний диаметр пор 23 и 25 Å, S_{уд.} по адсорбции азота 780 и 670 м²/г соответственно), выпускаемые производственным объединением «Химволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь).

Углеродные носители изучены методами растровой электронной микроскопии, ДТА, термопрограммированной десорбции (ТПД) СО, СО₂ и Н₂.

Сопоставление результатов ТПД СО, СО₂ и Н₂ с поверхности бусофита и карбопона свидетельствует о повышенном содержании карбоксильных, фенольных и эфирных групп в последнем.

Исследовано влияние поверхностной морфологии и природы поверхностных структур (функциональных групп) углеродного волокна, содержания и состава активного компонента (раствор солей палладия, меди и железа), а также условий приготовления на эффективность каталитической системы в окислении СО.

Показано, что ослабление гидрофильных свойств носителя, так же как и обезвоживание газового потока приводят к падению активности системы. Установлено возрастание энергии активации реакции при снижении величины сорбции воды углеродным носителем. Обсуждается роль воды и кислорода в окислительно-

УД-24

восстановительных процессах, протекающих в палладий-медь-железо-содержащей гетерогенизированной каталитической системе.

На основе углеродного волокна карбопон получена каталитическая система, обеспечивающая в условиях респираторного режима (0,03 % CO в воздухе, $V=10000 \text{ ч}^{-1}$, комнатная температура) 90%-ную конверсию CO. Катализатор сохраняет свою активность после выдерживания в реакционной среде и хранения на воздухе при повышенной влажности в течение длительного периода. При скоростях подачи реакционной смеси $650\text{-}2000 \text{ ч}^{-1}$ и содержании CO в смеси от 0,03 до 0,5 об.% на этом катализаторе достигается 100%-ная конверсия CO, в то время как для образца, полученного на основе бусофита, максимальная степень превращения CO в CO₂ в тех же условиях составляет 45 %.

Удельная активность палладия в катализаторе, содержащем 0,55% Pd, 2,75% Cu и 0,22% Fe на карбопоне, составляет $6 \cdot 10^4$ молекул CO/атом Pd·с, что в 2,7 раза превышает аналогичный показатель для описанного в литературе катализатора, содержащего 1,8% Pd и 11,8% Cu на углеродном носителе [1].

Методом РФЭС установлено, что в катализаторах, выдержанных в реакционной среде, палладий находится в окисленном состоянии, главным образом в виде Pd⁺, медь и железо – в виде Cu²⁺ и Fe³⁺.

Литература

1. K.I. Choi and M.A. Vannice // J. Catal.127, 489-511 (1991).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦЕРИЯ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/TiO₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Шутилов А.А., Крюкова Г.Н., Гаврилов В.Ю.,
Соболев В.И., Бобрин А.С., Боронин А.И., Зенковец Г.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, alshut@mail.ru*

Нанесенные катализаторы Pt/TiO₂ являются активными в процессе низкотемпературного окисления СО. Активность катализаторов в значительной степени определяется их структурой, электронным состоянием нанесенной платины, ее распределением на поверхности. В связи с этим модифицирование носителя TiO₂ добавками церия может приводить к существенному изменению микроструктуры и других физико-химических и каталитических свойств катализаторов.

Катализаторы 2% Pt/ TiO₂ и 2% Pt/Ce-TiO₂ были приготовлены пропиткой носителей TiO₂ и Ce-TiO₂ (5%CeO₂ 95%TiO₂) раствором азотнокислой платины с последующей сушкой и термообработкой при 500°C. Полученные катализаторы исследовали методами РФА, ЭМ, РФЭС, изотопного обмена кислорода, низкотемпературной адсорбции N₂. Каталитические свойства в реакции окисления СО изучены в проточном реакторе при следующем составе реакционной смеси (%): 0,05% СО, 5% Н₂О, 6,7% О₂, остальное – азот.

Из рис. 1, где приведены электронно-микроскопические снимки чистого и модифицированного церием диоксида титана, видно, что их микроструктура различается.

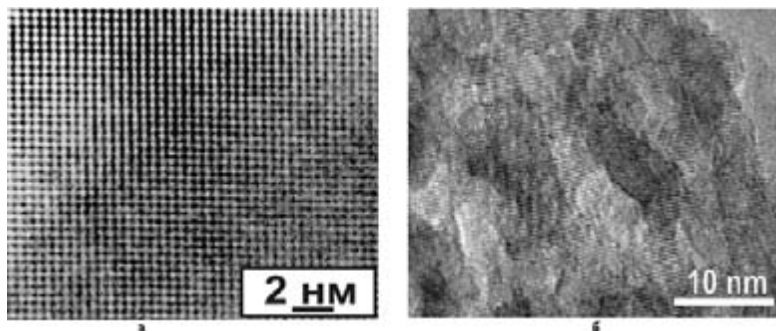


Рис. 1. Микроструктура TiO₂ (а) и Ce-TiO₂ (б) носителей, прокаленных при 500°C.

УД-25

Чистый TiO_2 представляет собой анатаз с хорошо упорядоченной структурой. Диоксид титана, модифицированный церием, является нанокристаллическим и состоит из сросшихся между собой агрегатов частиц анатаза с размером 4-6 нм с образованием между ними межблочных границ.

При нанесении платины на TiO_2 на поверхности формируются частицы с размером 2-5 нм. На носителе Ce-TiO_2 частицы платины с размером $\sim 0.3-0.5$ нм в основном стабилизируются в области межблочных границ (рис.2)

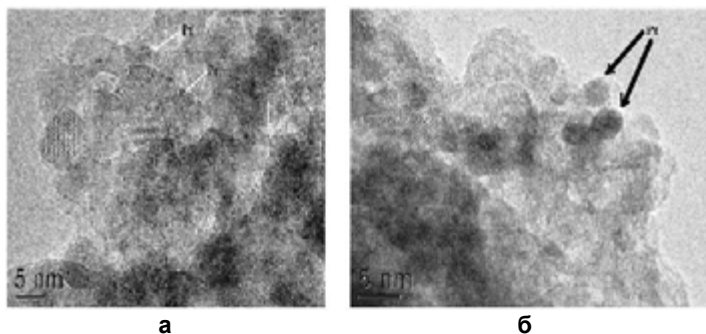


Рис. 2. Микроструктура катализатора Pt/Ce-TiO_2 с размером частиц платины 0.3-0.5 нм (а) и Pt/TiO_2 катализатора с размером частиц платины 2-5 нм (б).

Из рис 3 видно, что катализатор Pt/Ce-TiO_2 характеризуется более высокой каталитической активностью по сравнению с катализатором Pt/TiO_2 .

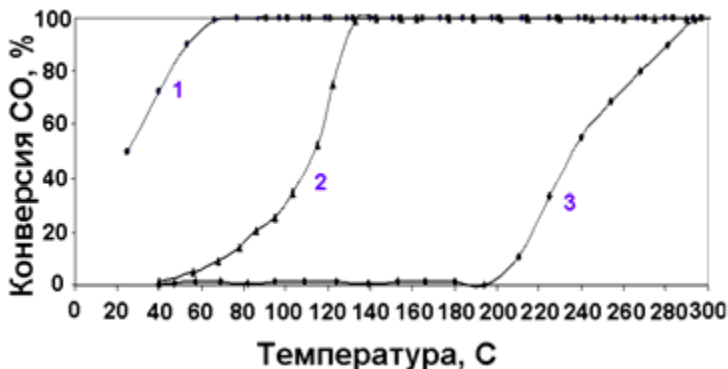


Рис. 3. Влияние температуры на конверсию CO для катализаторов Pt/Ce-TiO_2 (1), Pt/TiO_2 (2) и Ce-TiO_2 (3).

Данные РФЭС и изотопного обмена кислорода показывают, что в нанесенных Pt/Ce-TiO₂ катализаторах по сравнению с Pt/TiO₂ изменяется электронное состояние частиц Pt, а также значительно увеличивается подвижность поверхностного кислорода, что в совокупности с изменением микроструктуры приводит к значительному увеличению каталитической активности.

Таким образом, из приведенных данных следует, что модифицирование диоксида титана добавками Ce в нанесенных Pt/Ce-TiO₂ катализаторах приводит к изменению микроструктуры, электронного состояния частиц Pt и подвижности поверхностного кислорода и существенно увеличивает каталитическую активность в реакции окисления CO в CO₂.

УД-26

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ НА СИАЛОНОВЫХ НОСИТЕЛЯХ

Борщ В.Н., Жук С.Я., Вакин Н.А., Смирнов К.Л.

*Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения РАН, Институтская ул., 8, Черноголовка,
Московская обл., 142432 Россия, borsch@ism.ac.ru*

Разработка высокоактивных, стабильных и дешевых катализаторов полного окисления монооксида углерода и углеводородов представляет собою важнейшую в экологическом плане задачу вследствие распространенности этих примесей в газовых выбросах техногенного характера.

В результате ранее проведенных исследований было выяснено, что сиалоновая керамика является новым и весьма перспективным классом носителей катализаторов, особенно для процессов окисления [1]. Сиалоны $\text{Si}_{6-Z}\text{Al}_Z\text{O}_Z\text{N}_{8-Z}$ ($Z=1,3,4$) в форме, пригодной для технологической переработки, были впервые синтезированы в нашем институте с помощью процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Гексагональная структура β -сиалона включает две подрешетки, составленные из тетраэдров $[\text{AlO}_4]$ ($R_{\text{Al-O}}=1,75 \text{ \AA}$) и $[\text{SiN}_4]$ ($R_{\text{Si-N}}=1,72 \text{ \AA}$), и является в некотором смысле N-замещенным аналогом алюмосиликатов – широко распространенного класса носителей катализаторов. Однако вследствие близости длин связей Al-O и Si-N (в алюмосиликатах $R_{\text{Si-O}}=1,62 \text{ \AA}$), физико-механические свойства сиалонов гораздо выше (так, например, сиалоны устойчивы на воздухе до 1100°C , а в инертной среде – свыше 1300°C).

Нами были предприняты исследования катализаторов окисления, полученных путем нанесения на поверхность сиалонов в гранулированном и порошкообразном виде оксидов и оксианионов 3d-металлов от Cr до Cu в одиночных, двойных и тройных композициях. Нанесение оксидов осуществлялось путем дозированной пропитки сиалонов растворами нитратов металлов с последующей сушкой и прокалкой при 550°C в течение 6 ч. Изучение активности полученных катализаторов производилось на установке с проточным реактором с использованием модельных смесей газов (0,3-0,5 об.% и 1,0-1,5 об.% пропана и СО, коэффициент избытка кислорода $\alpha \sim 1,0$, остальное – азот) при скоростях газового потока до $120\,000 \text{ ч}^{-1}$. Сравнение активности различных образцов производилось по температуре конверсии СО и пропана $\geq 80 \%$.

Для сиалона $Z=1$ был получен следующий ряд активностей нанесенных систем в процессе окисления СО: $\text{Co}_3\text{O}_4 \sim \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{CuO}$

$> \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{KMnO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \sim \text{Cr}_2\text{O}_3$. Для процесса окисления пропана был получен практически такой же ряд: $\text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{CuO} \sim \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{KMnO}_4 > \text{Cr}_2\text{O}_3 \sim \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Эффектов синергизма при смешении двух и трех оксидов начала рядов не наблюдалось, однако отмечалось ингибирующее влияние добавок солей оксианионов на активность оксидов Co, Mn и Cu. Дальнейшее изучение свойств сиалонов как носителей производилось на катализаторах с нанесенным Co_3O_4 как наиболее активных.

Исследована зависимость активности катализаторов от количества нанесенного Co_3O_4 и от значения Z. Показано, что нанесение Co_3O_4 на сиалон $Z=1$ приводит к получению более активных катализаторов, чем при нанесении на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Обнаружено, что восстановление водородом сиалоновых катализаторов с нанесенными оксидами Co и Co+Ni приводит к получению высокоактивных образцов, однако их устойчивость в окислительных смесях ($\alpha \geq 1$) невысока.

Основным недостатком сиалонов является низкая удельная поверхность ($S_{\text{уд}} \leq 4 \text{ м}^2/\text{г}$). Исследования показали, что сиалоновый спек, получаемый в процессе СВС, представляет собой кристаллики сиалона микронного размера, сцементированные небольшим количеством остаточного нитрида алюминия. Эти прослойки можно удалить простым кипячением в воде, однако размер кристаллов сиалона при этом не изменяется и удельную поверхность увеличить не удастся. Были разработаны процессы т.н. химического диспергирования в растворах HCl и FeCl_3 , позволяющие увеличить удельную поверхность сиалонов (для $Z=1$ до 20-22 $\text{м}^2/\text{г}$). Однако полученные на их основе катализаторы оказались нестабильными. Гораздо лучшие результаты были получены при активации сиалонов в растворах $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Полученные на основе активированных таким образом сиалонов кобальтсодержащие катализаторы обладают высокой активностью и стабильностью, хотя их удельная поверхность практически не увеличилась. При этом удалось активировать сиалоны во всем диапазоне изменения Z. Природа этого эффекта пока не выяснена. Начальная активность полученных таким образом катализаторов окисления превосходит активность промышленного платиносодержащего катализатора ШПК-1 ($0,1\% \text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Обнаружено и исследуется явление щелочной активации сиалонов.

Литература

1. E.H.Grigoryan, I.P.Borovinskaya, and A.G.Merzhanov / SHS Catalysts for Neutralization of Exhaust Gases from Internal Combustion Engines//Int.J. SHS, 1997, v.6, Nr.4, pp.439-444.

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ДЕЗИНФЕКЦИИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА

Скорб Е.В.*, Антоновская Л.И.***, Белясова Н.А.***,
Свиридов Д.В.*

*Научно-исследовательский институт физико-химических
проблем Белорусского государственного университета,
Минск, sviridov@bsu.by

***Белорусский государственный технологический университет,
Минск, anok-skv@mail.ru

Фотокаталитические системы на основе широкозонных полупроводников (прежде всего, TiO_2) способны обеспечить экологически безопасное безреагентное уничтожение патогенных микроорганизмов (бактерий, вирусов, грибов). В отличие от прямого бактерицидного действия УФ-излучения, связанного с блокированием репликации ДНК из-за фотоиндуцированной димеризации тиминовых нуклеотидов, фотодезактивация бактерий в присутствии TiO_2 является результатом действия на клеточные структуры радикальных частиц ($\cdot OH$, $O_2^{\cdot -}$, $\cdot O_2H$) и пероксида водорода, которые генерируются на полупроводниковой поверхности при участии фотоэлектронов и фотодырок.

В работе представлены результаты исследования фотоиндуцированных бактерицидных свойств пленочных фотокатализаторов на основе наноструктурированного TiO_2 , в том числе - модифицированного серебряными частицами размером 2-4 нм, по отношению к широко распространенным в окружающей среде зубактериям *Pseudomonas fluorescens* B-22 (в качестве модельных G(-)-бактерий) а также *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* 411 (как пример G(+)-бактерий).

Результаты исследования патофизиологического действия рассматриваемых фотокатализаторов в условиях УФ-облучения обобщены в табл. 1. Приведенные данные свидетельствуют о снижении выживаемости тест-культуры при облучении в присутствии фотокатализаторов и, следовательно, о присущей им выраженной бактерицидной активности. Так, например, при облучении клеточной суспензии в присутствии TiO_2 -фотокатализатора концентрация выживших бактерий *P. fluorescens* падает в 33 раза по сравнению со случаем облучения той же суспензии в контакте с фотокаталитически неактивной поверхностью. Дальнейшее повышение эффективности

уничтожения бактерий может быть достигнуто за счет модифицирования поверхности диоксида титана наночастицами серебра (фактор редукции в случае фотокатализатора TiO_2/Ag достигает значения 71), та же тенденция сохраняется и в случае *Lactococcus lactis* ssp.

Таблица 1. Выживаемость и фактор редукции бактерий *P. fluorescens* В-22 (1) и *Lactococcus lactis* ssp. *lactis* 411(2) при УФ-облучении в присутствии и в отсутствие фотокатализаторов*

Фотокаталитическая поверхность	S (%)		RF	
	(1)	(2)	(1)	(2)
TiO_2	0,05	0,82	33,3	16,1
TiO_2/Ag	0,02	0,71	70,6	18,8
Керамическая подложка	1,62	13,23	1,0	1,0

* Выживаемость клеток $S = C/C_0 \cdot 100\%$, где C – концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения, C_0 – исходная концентрация клеток (в инокуляте). Фактор редукции $RF = C_c/C$ где C – концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения, C_c – концентрация клеток в суспензии после УФ-облучения в случае контрольного образца (керамическая подложка).

Патофизиологическая активность фотокаталитических систем обусловлена как эффективностью генерации неравновесных носителей (фотоэлектронов и фотодырок) и их конверсией в активные частицы при протекании поверхностных окислительно-восстановительных реакций, так и сорбционными свойствами фотокатализаторов (которые исследовались методом конфокальной люминесцентной микроскопии) и чувствительностью тестовой клеточной культуры по отношению к различным фотогенерированным формам активного кислорода. По данным фотоэлектрохимических измерений существенно больший выход таких окисляющих агентов как фотодырки и гидроксильные радикалы в случае TiO_2/Ag обусловлен снижением уровня рекомбинационных потерь вследствие изменения характера энергетического распределения поверхностных электронных состояний в запрещенной зоне диоксида титана под действием осажденных наночастиц серебра. В свою очередь хемолюминесцентные измерения свидетельствуют о том, что модифицирование поверхности TiO_2 серебряными частицами сопровождается двукратным увеличением выхода супероксид-ионов, образующихся в результате захвата фотоэлектронов молекулярным кислородом.

УД-27

Таким образом, результаты выполненного исследования показывают, что бактерицидная активность диоксид-титановых фотокатализаторов определяется комплексом факторов, включающих гидрофильно-гидрофобные свойства каталитической поверхности, эффективность генерации первичных носителей заряда в условиях УФ-облучения и величину выхода различных форм активного кислорода.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ

**Остроушко А.А., Русских О.В., Тонкушина М.О.,
Цветков Д.С., Корнев М.Ю.**

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
НИИ физики и прикладной математики, Екатеринбург,
пр. Ленина, 51, 620083, alexandre.ostroushko@usu.ru*

Одним из видов загрязнений атмосферы является выброс сажи, содержащей токсичные, в т.ч. канцерогенные вещества. Источниками загрязнения могут быть промышленные процессы, мусоросжигание, транспортные средства и т.д. Эффективные катализаторы окисления углеродистых веществ - сложные оксиды $La_{1-x}Cs_xVO_{4-y}$ [1-3], промотированные сульфатом цезия. В настоящей работе изучена каталитическая активность ванадатов лантана-цезия $La_{1-x}Cs_xVO_{4-y}$ в зависимости от содержания Cs. Для этого использовали сажу от сгорания керосина в авиационных турбинах на обкаточном стенде. Образование сажи может происходить в неблагоприятных условиях работы двигателя (пусковой режим и пр.). Измерения проводили на воздухе в изотермическом режиме на термогравиметрической установке. Сажу предварительно смешивали с 4-кратным количеством порошкового катализатора, имевшего удельную $S_{уд}$ порядка $0,5 \text{ м}^3/\text{г}$.

При помощи рентгенофазового анализа (CuK α -излучение) установлено, что ванадаты лантана-цезия были однофазными до содержания Cs $x=0,3$. Каталитическая активность при 300°C (рис.) резко повышалась при введении Cs ($x=0,1$) в ванадат лантана $LaVO_4$ ($x=0$). Последующее увеличение содержания Cs до $x=0,3$ не приводило к столь существенному результату, однако при переходе к гетерогенным составам ($x=0,4$) каталитическая активность вновь повышалась скачком. В этом катализаторе присутствовала фаза $CsVO_3$. Для состава $x=0,5$ повышение активности было опять не слишком велико, а состав с $x=0,6$ уже имел более низкую активность. Таким образом, можно полагать, что ванадат цезия, играет роль промотора в рассматриваемых композициях, как и Cs_2SO_4 . Эксперименты проведены также при температурах 250 и 350°C . Осуществлен анализ полученных данных для установления кинетических параметров и макромеханизма процессов окисления сажи. На первом этапе окисления частиц скорость процесса определяется непосредственно химическим взаимодействием и

УД-28

неплохо описывается соответствующими уравнениями, например, уравнением сжимающегося цилиндра: $[1-(1-\alpha)^{1/2}] = Kt$, где α – степень превращения в газообразные продукты, K – константа скорости, t – время. При более высоких степенях превращения процесс переходит в диффузионную стадию из-за накопления на поверхности частиц несгоревших неорганических остатков. Для его формально-кинетического описания на этом этапе удобно использовать, в частности уравнение Яндера: $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2 = Kt$.

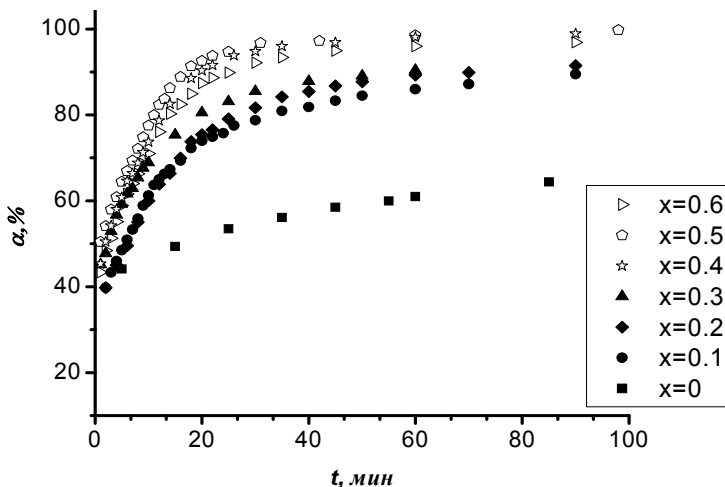


Рис. Степень выгорания сажи для разного валового состава катализатора $La_{1-x}Cs_xVO_{4-y}$ ($300^\circ C$).

Методом визуального политермического анализа установлено: введение Cs в ванадат лантана приводит к снижению температуры плавления катализатора. В данной системе образуется эвтектика между ванадатами La и Cs, т.к. в интервале температур $600-700^\circ C$ для гетерогенных составов фиксируется появление частичного расплава. Введение сульфата цезия так же приводит к снижению температуры начала плавления: например до $930 \pm 5^\circ C$ у состава $LaVO_4$ (исходное значение около $1500^\circ C$). В системе прогнозируется существование квазитройной эвтектики. Снижение температуры начала плавления происходит, и если в катализаторе присутствует фаза оксида ванадия (температура эвтектики между V_2O_5 и $CsVO_3$ $380^\circ C$). Температуры частичных эвтектических расплавов сложных композиций лежат в рабочем диапазоне катализаторов, что может благоприятно влиять на процессы каталитического окисления углеродистых веществ [1].

Литература

1. Остроушко А.А., Макаров А.М., Миняев В.И. // ЖПХ. 2004. Т.77. №7. С.1136-1143.
2. Остроушко А.А., Сенников М.Ю., Тонкушина М.О. // ЖПХ. 2007. Т.80. №2. С.258-262.
3. Ostroushko A.A., Minyaev V.I., Makarov A.M. // 3 International Conference «Automobile & Technosphere» (ICATS'03). June 17-20, 2003. Kazan: KSTU named after A.N. Tupolev, 2003. В. Р. 412-417.

УД-29

КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СО ОКСИДНЫМИ ПЛЕНКАМИ С СОЕДИНЕНИЯМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ НА АЛЮМИНИИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Устинов А.Ю.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
Владивосток, пр. 100-летия, 159, 690022.
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru*

Катализаторы на металлических носителях характеризуются высокой теплопроводностью и механической прочностью. Метод плазменного-электролитического оксидирования (ПЭО) – анодирование в условиях действия электрических разрядов – позволяет формировать на вентильных металлах и сплавах многофазные оксидные слои, в том числе с соединениями, свойства которых используют в катализе. Длительность процесса обработки от нескольких до десятков минут, температура электролита близка к комнатной. Эти обстоятельства делают ПЭО-метод перспективным для непосредственного получения каталитически активных в различных процессах композиций металл/многофазная поверхностная пленка. В последнее время появились публикации, свидетельствующие об этом [1,2].

На сплаве алюминия нами получены оксидные ПЭО-слои, содержащие $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и соединения никеля и меди. Композиции активны в окислении СО в CO_2 в области температур 300-500°C. Состав поверхности пленок, как и их каталитические характеристики, стабильны при термических воздействиях, как на воздухе, так и в газовой смеси воздух + 5% СО. Пленки исследованы методами рентгенофазового, рентгеноспектрального, рентгеноэлектронного анализов и электронной микроскопией. Переменноточковые условия формирования, отжиг на воздухе, последовательные операции ПЭО обработка-отжиг приводят к некоторому снижению каталитической активности при стабилизации состава и повышении механической стойкости композиций. Описанные структуры и подход могут составить основу разработок, нацеленных на получение практически значимых метало-керамических систем.

1. *Patcas F., Krysmann W.* // Appl. Catal. A: General. 2007. V. 316. P. 240–249.
2. *Миснянкин В.А.* Получение каталитически активных оксидов на алюминии из водных растворов плазмохимическим методом. /Автореф. дис....канд. техн. наук/ Днепрпетровск: Укр. гос. химико-технол. ун-т. 2006. 21 с.

ГЕНЕРАТОР ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Будович В.Л., Ефремов И.С., Ключев И.В.,
Комиссаров Д.В., Полотнюк Е.Б.**

ООО БАП «ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ», 125315, Москва,
2-й Амбулаторный проезд, 8, стр. 1, ch.det@relcom.ru

При разработке и исследованиях систем каталитической очистки необходимо знание таких характеристик, как активность, селективность, срок службы катализатора. Для определения этих величин можно использовать экспериментально полученные значения степени превращения исходного вещества в конечные продукты каталитической реакции. Поскольку реакция должна проводиться при фиксированных значениях концентрации и скорости подачи исходного вещества, разработка установок, создающих стационарные потоки паровоздушных смесей с изменяемой концентрацией пара, является актуальной.

От таких генераторов требуется поддержание концентрации постоянной в течение длительного времени, возможность использования разных веществ в качестве исходных, а также управление концентрацией и расходом. Существующие генераторы паровоздушных смесей летучих и полунлетучих органических соединений не вполне удовлетворяют всем этим требованиям.

В Бюро аналитического приборостроения ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ разработан генератор паровоздушных смесей, в основу которого положены новые принципы регулирования и поддержания концентрации. Изменение концентрации производится за счет «запирания» потока пара из диффузионной ячейки. При этом ячейка, так же как и весь генератор, находится при комнатной температуре. Сжатый воздух в генераторе не используется, а регулирование расхода парогазовой смеси осуществляется с помощью побудителей расхода. Для измерения выходной концентрации в генератор введены датчики, в качестве которых применяются фотоионизационные детекторы. Сигналы, получаемые от датчиков, используются для задания и поддержания концентрации на выходе генератора.

Расход выходной смеси можно изменять в диапазоне от 100 до 1000 мл/мин, величину концентрации исходного вещества – от единиц до тысяч мг/м³ независимо от расхода. Точность задания и поддержания концентрации – не хуже 10 %. Управление генератором осуществляется встроенным микропроцессорным

УД-30

блоком. Переход от одной концентрации к другой осуществляется в течение нескольких минут. Добавление исходного вещества в диффузионную ячейку генератора можно производить, не прерывая работы последнего.

Генератор позволяет также получать парогазовые смеси нескольких исходных веществ. При этом датчики осуществляют измерение эквивалентной суммарной концентрации в соответствии с калибровкой.

Испытания генераторов с использованием аммиака, гексана, толуола, бензола, ацетона, а также бензина и керосина показали, что стабильная концентрация может поддерживаться в течение многих сотен часов непрерывной работы.

Высокие эксплуатационные характеристики генератора, небольшие габариты и масса (не более 4 кг), невысокая потребляемая мощность (не более 20 Вт), отсутствие необходимости в сжатых газах позволяют его использовать также при испытаниях сорбентов, тестировании газоанализаторов, в системах газового питания исследовательских установок различного назначения.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ

З.П. Пай

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5;
Факс: 8(383)330 80 56; E-mail: zpai@catalysis.nsk.su*

Проблема разработки новых технологий, предназначенных для глубокой очистки промышленных газов от токсичных примесей является актуальной более 50-ти лет [1]. Особое значение имеют процессы, позволяющие осуществлять комплексную очистку от двух или более компонентов, присутствующих в газе, с одновременной их утилизацией в виде товарных продуктов или экологически неопасных соединений. Одним из перспективных направлений в этом плане является разработка регенерационных (циклических) каталитических жидкофазных процессов абсорбционно-восстановительного типа, позволяющих осуществлять тонкую очистку газов.

В Институте катализа им. Г.К. Борескова в течение ряда лет проводятся исследования по изучению механизма и кинетических закономерностей протекания реакции превращения соединений образующихся в жидкой фазе в процессе абсорбции SO_2 , H_2S , NO_x , As_2O_3 , HCN и других поллютантов водными растворами, содержащими соли аммония. На основе проведенных исследований найдены и предложены эффективные абсорбенты и катализаторы специального назначения – проведения реакции Клауса в жидкой фазе: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \Rightarrow 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$. Принципиальное отличие разработанного способа СОЖ (сероочистка жидкофазная) от других абсорбционно-восстановительных методов заключается в том, что реакция Клауса в жидкой фазе протекает в присутствии гомогенного катализатора. В качестве абсорбента используется водный раствор фосфатов аммония, содержащий гомогенный катализатор ИК-27-1 или ИК-27-2, или ИК-27-3. Катализаторы разработаны на основе растворимых соединений кремния, алюминия или титана, соответственно. Процесс протекает в мягких условиях: $T = 40 \div 60^\circ\text{C}$, $P = 0,08 \div 0,1 \text{ МПа}$, $\text{pH} = 4 \div 6,5$ [2].

Полученные знания и представления в результате проведенных комплексных исследований позволили создать семейство технологий СОЖ, которые могут применяться в различных отраслях промышленности (газовой, нефтеперерабатывающей,

УД-31

нефтехимической, коксохимической, металлургической энергетической) [3], а также для очистки газов, содержащих продукты детонации конденсированных взрывчатых веществ, а в ряде случаев и для переработки сточных вод. Предлагаемые для промышленного использования технологии прошли испытания на реальных промышленных газах: укрупненные лабораторные установки ($N_{уст} = 20-300$ л/час); опытно-промышленная установка с производительностью по очищаемому газу $1000 \text{ м}^3/\text{час}$ или 525 т серы в год; промышленная установка мощностью до $20 \text{ тыс. м}^3/\text{газа}/\text{час}$; установка очистки газов, содержащих продукты детонации конденсированных взрывчатых веществ ($N_{уст} = 100 \text{ м}^3/\text{час}$), Рис. 1.

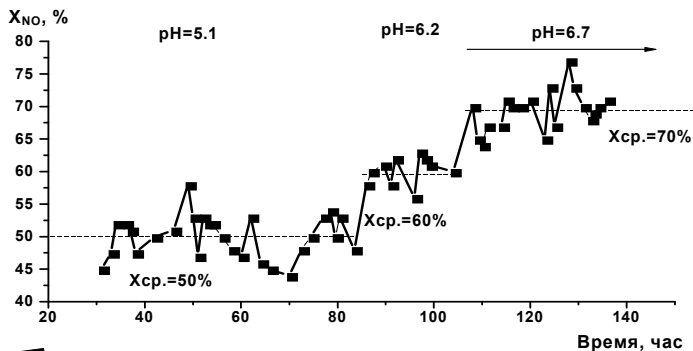


Рис. 1.

Установка очистки газов, содержащих продукты детонации конденсированных взрывчатых веществ

Состав газов подаваемых на очистку:

- оксиды азота (NO , NO_2) – $10 \div 50 \text{ г}/\text{м}^3$,
- оксиды серы (SO_2 , SO_3) – $0,2 \div 20 \text{ г}/\text{м}^3$,
- оксиды углерода (CO , CO_2) – $20 \div 70 \text{ г}/\text{м}^3$,
- аммиак (NH_3) – $0,01 \div 0,1 \text{ г}/\text{м}^3$,
- углерод (С, сажа) – $1 \div 10 \text{ г}/\text{м}^3$ и др.



Процесс осуществляется в мягких условиях:

- Температура – $40 \div 65^{\circ}\text{C}$,
- pH раствора – $5 \div 8$,
- Давление – атмосферное в среде водного раствора аммиачных солей ортофосфорной кислоты, тиосульфата аммония и катализатора.

Литература

1. N. Karatepe. A Comparison of Flue Gas Desulfurization Processes. Energy Sources, 22, 2000, P. 197-206.
2. Пай З.П. Методы десульфуризации промышленных газов низкой концентрации. / *Химия в интересах устойчивого развития*. 1999, т. 7, №4, С.411-431.
3. Пай З.П. Технологии каталитической жидкофазной очистки промышленных газов от H_2S , SO_2 , NO_x , As_2O_3 , HCN . II межд. научно-практ. конф. «Теоретическая и экспериментальная химия», Караганда, Казахстан, 2004, С.5-6.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД

Астрова Д.А.¹, Богданова Т.К.¹, Ласкин Б.М.¹,
Пармон В.Н.², Пестунова О.П.², Щеголев В.В.¹

¹ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург,
пр. Добролюбова 14, vschegolev@rscac.spb.ru, oxanap@catalysis.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Разработка новых эффективных и экономически приемлемых для предприятий методов очистки сточных вод от токсичных загрязняющих веществ чрезвычайно актуальна для всех промышленно-развитых стран. Одним из наиболее универсальных и перспективных методов снижения токсичности сточных вод, содержащих органические компоненты, является метод каталитического жидкофазного окисления (КЖФО). В последние годы в Институте катализа им. Г.К. Борескова была разработана серия катализаторов на основе пористого графитоподобного материала – сибунита [1]. В лабораторных экспериментах эти катализаторы показали достаточно высокую стойкость по отношению к реакционной среде и, в тоже время, оказались достаточно эффективными в процессе окислительной деструкции таких плохо окисляемых веществ, как фенол, анилин, хлорофенол.

Наиболее сложной задачей при масштабном переходе от лабораторных установок КЖФО к пилотным является сохранение параметров процесса (P и T), достигнутых в лабораторных экспериментах. Здесь важную роль играет правильный выбор типа каталитического реактора.

В настоящей работе с использованием разработанных приближенных математических моделей проведены сравнительные расчеты двух типов проточных каталитических реакторов: барботажного секционированного реактора со взвешенным катализатором (1) и реактора с орошаемым неподвижным слоем катализатора (2). Расчеты проводились применительно к процессу жидкофазного окисления фенола кислородом воздуха на катализаторе 0,6%Ru+5%CeO₂/сибунит.

Для описания скорости каталитического процесса в математических моделях использована кинетическая модель, разработанная ранее на основе кинетических данных, полученных при окислении фенола чистым кислородом в периодическом

реакторе смешения со взвешенным катализатором [2]. Предполагалось, что из диффузионных сопротивлений основной вклад вносит сопротивление газ – жидкость.

Все расчеты проводились для установки производительностью по сточной воде – 5 м³/ч и содержанием фенола – 1,5 г/л. Температура процесса на основании данных кинетических исследований была принята равной 180°С. Давление процесса в большинстве проведенных расчетов полагалось равным 3,0 МПа. Диаметр реакторов – 300 мм.

Результаты расчетов показывают, что процессы КЖФО и в том и в другом реакторе протекают в основном в диффузионной области. Скорость каталитического процесса определяется скоростью растворения кислорода в жидкости. И в том и в другом реакторе концентрация кислорода в сточной воде на значительном расстоянии от входа много меньше равновесной. Только в выходных зонах реакторов, где скорость химической реакции существенно падает, концентрация кислорода становится заметной величиной. По этой причине увеличение концентрации катализатора после определенного предела (~10 г/л сточной воды) не приводит к сколько-нибудь заметному увеличению скорости процесса и соответственно конверсии в реакторах.

Конверсия в реакторе (2) при высоте слоя $h=5$ м достигает 98%. В тоже время, для достижения такой же конверсии в реакторе (1) требуется общая высота барботажных слоев в секциях $h=8$ м. Таким образом, процессы растворения кислорода, лимитирующие процесс КЖФО, более интенсивно протекают в реакторе (2). Преимущества реактора (2) проявляются не только в меньшем объеме реактора при заданной конверсии. При снижении расхода воздуха, подаваемого на окисление, снижение конверсии в реакторе (2), не так существенно, как в реакторе (1). Это означает, что использование такого реактора обеспечивает заданную конверсию при значительно меньших расходах воздуха и тем самым существенно снижает затраты на обработку сточной воды.

Безусловно, на выбор типа реактора влияют большое количество факторов. Однако результаты проведенных расчетов показывают, что по основным показателям эффективности и расходу воздуха, подаваемому на окисление, реактор с орошаемым неподвижным слоем катализатора имеет существенные преимущества перед реактором барботажного типа. Полученные результаты, по-видимому, применимы для процесса КЖФО воздухом с использованием всех гетерогенных катализаторов с эффективностью близкой к эффективности катализатора 0,6%Ru+5%CeO₂/Sibunit.

УД-32

Литература

1. N.M. Dobrynkin, M.V. Batygina, A.S. Noskov, P.G. Tsyulnikov, D.A. Shlyapin, V.V. Schegolev, D.A. Astrova, B.M. Laskin, *Topics Catal.*, 2005, 33, 69-76.
2. Dobrynkin N.M., Pestunova O.P., Batygina M.V., Parmon V.N., Astrova D.A., Laskin B.M., Schegolev V.V., Besson M., Gallezot P., Ru-CeO₂/Sibunit catalysts for catalytic wet air oxidation, II International Symposium on Carbon for Catalysis (CarboCat II), Saint-Petersburg, Russia, 11-13 July 2006, OP-I-5, pp.46-47.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ - НОВЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ

Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А.
Никифоров В.А., Терещенко Г.Ф.

ОАО «ВНИИНефтехим», «НПФ «Галар», СПб НЦ РАН,
Санкт-Петербург, zhesko@mail.ru

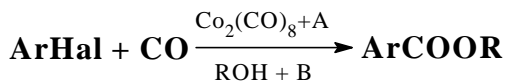
Полихлорированные бифенилы (ПХБ) обладают рядом уникальных физико-химических свойств, что обуславливало их широкое применение в качестве диэлектриков. Вместе с тем доказано, что ПХБ высоко токсичны, повреждают иммунную и эндокринную системы, проявляют канцерогенные свойства. Благодаря высокой упругости паров и летучести они предрасположены к трансграничному переносу и, будучи липофильными соединениями, аккумулируются в жировых тканях животных и человека и включаются в пищевые цепи. ПХБ – очень стойкие к биологическому и химическому разложению, поэтому наряду с суперэтокотоксикантами – полихлордибензодioxинами и полихлордibenзофуранами («диоксины») они отнесены к основному списку стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые согласно «Стокгольмской конвенции по СОЗ», (2004 г.), подлежат уничтожению или утилизации. Производство ПХБ в настоящее время остановлено. Однако, к началу 90-годов в мире было произведено свыше 1,2 млн. тонн технических смесей ПХБ. В России до настоящего времени остаются в обращении до 35 тыс. тонн ПХБ, в том числе в Санкт-Петербурге и области имеется более 1тыс. тонн ПХБ [1]. В связи с этим поиску и разработке методов обезвреживания ПХБ уделяется большое внимание.

Традиционные способы термического обезвреживания для ПХБ-содержащих масел неприемлемы, т.к. при этом образуются «диоксины». Наиболее перспективным способом снижения количества ПХБ в окружающей среде является их химическая переработка в экологически безопасные полезные продукты. Разрабатываются методы восстановления ПХБ щелочными металлами и гидридами щелочных металлов, а также более безопасные методы каталитического восстановительного дегалогенирования [2] и обработки ПХБ полигликолями щелочных металлов с образованием простых эфиров.

Нами предлагается принципиально новый подход к дехлорированию ПХБ, основанный на использовании метода карбонилирования. Для активации инертных арилгалогенидов

УД-33

разработаны эффективные каталитические системы на основе модифицированного эпоксидами (А) карбонила кобальта в спиртово-щелочной среде [3].



Реакция карбонилирования протекает в мягких условиях (давление СО 1-3атм, температура 60-65°C). В качестве объектов для изучения исследованы как специально синтезированные индивидуальные «конгенеры» ПХБ, так и технические диэлектрики. Наиболее распространенный в РФ – «Совтол-10» содержит ~ 55 масс. % хлора. Основной вклад в состав этой технической смеси вносят пентахлорбифенилы (53%). Анализ продуктов реакции карбонилирования в виде эфиров кислот осуществлялся методами ГЖХ, хромато-масс-спектрометрии и ЯМР. Было показано полное исчезновение из реакционной смеси наиболее токсичных конгенов ПХБ – «диоксиноподобных» копланарных тетра- и пентахлорбифенилов. Конверсия ПХБ превышает 99 %. Карбонилированию подвергаются 2-3 атома хлора на молекулу с образованием сложных эфиров и солей кислот. Одновременно показано, что параллельно с карбонилированием происходит менее выраженный (не более 10%) процесс восстановительного дехлорирования, измеренный по изменению концентрации минерального хлора в растворе после проведения реакции при 99% конверсии «Совтол-10».

Применение данного метода исключает образование в реакционной системе («диоксинов»). Однако, известно, что в качестве микропримесей технические смеси ПХБ часто содержат «диоксины». Они могут образовываться как в процессе производства ПХБ, так и при эксплуатации ПХБ в условиях повышенных температур и при фотоллизе ПХБ на солнечном свете [1]. Поэтому при разработке метода обезвреживания технических смесей ПХБ путем карбонилирования необходимо было проверить применимости данной каталитической системы для дехлорирования этих примесей. На примере 2,4,8-трихлордифензофурана было показано, что «диоксины» также могут быть легко дехлорированы с помощью данной каталитической системы. Карбонилирование этого субстрата происходит активно и с высокой селективностью.

Поскольку токсичность продуктов карбонилирования ПХБ исчезает, они могут найти широкое практическое применение в производстве красителей, полимеров, смазочных материалов,

поверхностно активных веществ, ингибиторов коррозии, присадок к маслам.

Литература

1. В.В. Худолей, Е.Е. Гусаров, А.В. Клинский и др. // Стойкие органические загрязнители: Пути решения проблемы. СПб.: НИИХ СПбГУ, 2002, С. 363.
2. Лунин В.В., Локтева Е.С. // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. 1996.№ 7.С.1609-1624
3. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 11. С.1875-1880.
4. Патент РФ 2215729 Жеско Т.Е., Боярский В.П., Ланина С.А., Никифоров В.А.
5. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А., Терещенко Г.Ф. // ЖПХ. 2007. Т. 80 (в печати).

УД-34

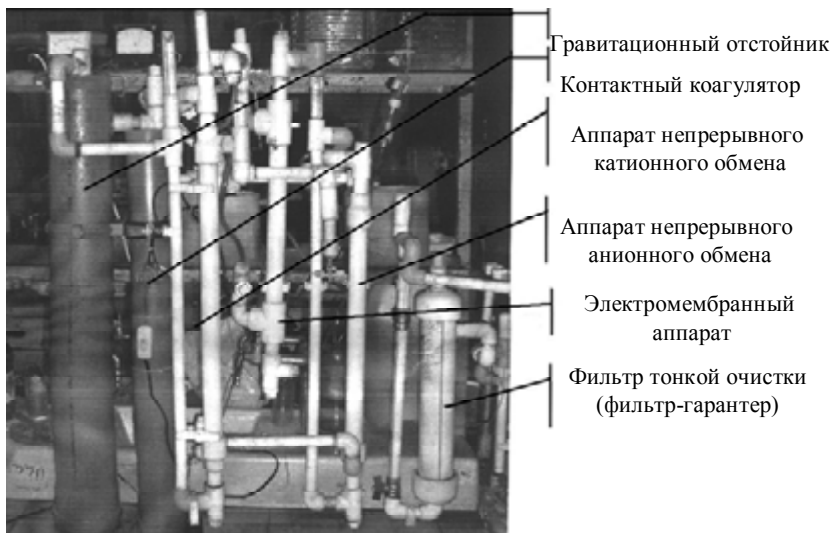
КОМПОЗИТНЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Маслова М.В., Герасимова Л.Г.

*Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты, Мурманская обл.,
E-mail: office@chemy.kolasc.net.ru*

Разработаны условия получения композиции, состоящей из фосфата титана и аморфного кремнезёма. В качестве исходного сырья используются концентраты комплексного обогащения апатито-нефелиновых руд, что значительно снижает себестоимость продукта по сравнению с близкими по составу аналогами. Такая композиция обладает отличными сорбционными свойствами и, в частности, по отношению к катионам цветных и тяжёлых металлов.

Установка непрерывного ионного обмена



Использование нового сорбента в сорбционных «колоннах-гарантёрах», которыми, как правило, укомплектованы очистительные многоступенчатой схемы очистки стоков гальванических, металлургических, и др. производств, позволяет до

минимума снизить в сбросных растворах содержание токсичных веществ (менее 0.01мг/л) и производить их слив в водоёмы (см. таблица).

Отработанные сорбенты легко регенерируются и вновь используются по назначению, а в случае разрушения гранул они утилизируются методом высокотемпературной обработки с получением цветных безвредных наполнителей в составе декоративных строительных материалов. Укрупненные испытания такого сорбента проведены на модельном стенде Санкт-Петербургского технического университета, а также на реальных объектах (комбинат «Североникель», гальваническая установка Ярославского завода опытных машин, завод художественных красок г. С-Пб). Испытания показали эффективность использования сорбента для глубокой очистки от железа, кобальта, никеля, хрома.

Состав технологических растворов

состав исходных растворов, мг/л	на входе в установку, мг/л	на входе в фильтр-гарантер, мг/л	на выходе из фильтра, мг/л
рН	6.5-8.5	6.36	6.36
солесодержание	2500-10000	2500-10000	2500-10000
нефтепродукты	0.36-0.89	<0.006	<0.002
фосфаты	6.0-12.0	<0.02	<0.02
медь	0.02-1.2	<0.005	<0.002
кадмий	5.0-10.0	0.01	<0.002
марганец	1.5-5.5	0.004	<0.002
железо	0.39-0.50	0.032	<0.005
никель	2.5-7.5	0.021	<0.005
цинк	5.0-20.0	0.02	<0.005

**РУТЕНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ
ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
E-mail: dbn@catalysis.ru*

Для очистки промышленных стоков предприятий различного профиля в последние годы интенсивно развивается техника и технология гетерогенно-каталитического жидкофазного окисления загрязняющих веществ кислородом воздуха. Этот процесс, именуемый в зарубежной литературе Catalytic Wet Air Oxidation («мокрое каталитическое окисление») проводится при повышенных температурах 120-250 °С, и давлении 10-50 атм. Катализаторы, разрабатываемые для этого процесса, должны одновременно соответствовать типичным требованиям, предъявляемым к промышленным образцам катализаторов, и, кроме того, дополнительно обладать специфическими свойствами, необходимыми для катализа в агрессивных средах при повышенных температурах и давлениях.

В Институте катализа им. Г.К. Борескова в результате систематических исследований катализаторов различной природы удалось разработать состав и способ приготовления новых промотированных рутений-углеродных катализаторов повышенной активности. При использовании в качестве носителя графитоподобных материалов семейства Сибунит мезопористой структуры оказалось возможным решить проблему устойчивости каталитических систем, при этом существенно ограничить утечку активного компонента (что является одной из важнейших проблем в данной области катализа) за счет резкого снижения (примерно, на порядок) абсолютного содержания рутения и дополнительного нанесения специальным образом промотора активного компонента – диоксида церия.

Разработанные на основе углеродного материала Сибунит рутений-углеродные катализаторы охарактеризованы с использованием традиционных методов (ЭМ, ПЭМ, ВЕТ, рентгено-флуоресцентный метод), и проведены ресурсные испытания катализаторов в процессах очистки сточных вод от различных веществ жидкофазным окислением. Характеристики каталитической активности в отношении ряда реакций окисления приведены в

таблице. Установлено, что созданные низкопроцентные рутений-углеродные катализаторы Ru-CeO₂/сибунит по активности превосходят зарубежные аналоги с высоким содержанием активного компонента, устойчивы в реакциях окисления фенола (180 °С, 50 атм.) и уксусной кислоты (200 °С, 50 атм.), практически не подвержены смыву активного компонента, а их активность сохраняется постоянной на протяжении всего периода испытаний (300 ч непрерывной работы для каждого цикла испытаний в реакторе с орошаемым слоем катализатора).

Окисляемое вещество	Исходные концентрации веществ в водном растворе, г/л	Состав катализатора	время, ч	T, °С	Глубина превращения, %	Селективность, %
Аммиак	1,0	Сибунит 3	1	250	100	в N ₂ = 100
Анилин	1,0	(0.4% Ru +5% CeO ₂)/Сибунит 4	3	160	98	в CO ₂ = 100 в N ₂ = 100
Ацетонитрил	2,2	4.8 % Ru/Сибунит 3	1	220	100	в CO ₂ = 100 в N ₂ = 75 в N ₂ O = 25
Диметилформамид	2,5	4.8 % Ru/Сибунит 3	1	260	100	в CO ₂ = 100 в N ₂ = 100
Карбамид	15,0	4.8 % Ru/Сибунит 3	2	200	100	в CO ₂ = 100 в N ₂ = 71
Спирты, альдегиды, эфиры (сточные воды спиртового производства)	0,22	4.8 % Ru/Сибунит 3	1	150	ΔТОС* = 97.5 %	
Сульфид натрия (Сульфидно-щелочные стоки)	60,0	Сибунит 3	1	100	100	в Na ₂ SO ₄ = 99,3
Фенол	1,0	0.6% Ru + 5% CeO ₂ /Сибунит 4	3	160	100	в CO ₂ = 96
Дихлорэтан	2,5	Сибунит 3	1	240	100	в CO ₂ = 100 в HCl = 100
Хлор-фенол	2,0	Сибунит 4	1	200	100	в CO ₂ = 65
Хлор-фенол	2,0	0.6% Ru + 5% CeO ₂ /Сибунит 4	1	200	100	в CO ₂ = 68
Хлороформ	3,0	Сибунит 3	1	220	100	в CO ₂ = 100 в HCl = 100

УД-35

Для повышения каталитической активности катализаторов в реакциях с участием сильноадсорбирующихся (бифенолы, хлорфенолы, гидробензойная кислота и др.) веществ были синтезированы также на основе графитоподобных материалов Сибунит Ru-CeO₂-ZrO₂-содержащие углеродные катализаторы с высокой дисперсностью частиц активного компонента и промотора, содержащие Ru в небольших количествах (до 0.6% масс.) и позволяющие достигать высокие степени минерализации органических веществ при относительно невысоких температурах (160 °С).

Авторы выражают благодарность INTAS (grants Nrs. 00-129 and 05-1000007-420) и РФФИ (грант 05-03-22004-НЦНИЛ_а) за финансовую поддержку работы.

Литература

1. Dobrynkin N.M., Batygina M.V., Noskov A.S., Tsyruльников P.G., Shlyapin D.A., Schegolev V.V., Astrova, D.A., Laskin B.M. Topics in catalysis, 2005, Vol. 32, Nos. 1- 4, p.69-76.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ АКТИВНЫЕ УГЛИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); Санкт-Петербург, Московский пр. 26, E-mail: samonin@lti-gti.ru

Проблема очистки промышленных стоков от тяжелых металлов, а в перспективе локализация и извлечение этих металлов из природных вод и загрязненных ими почв были и остаются крупномасштабной задачей, актуальность которой возрастает с каждым годом. Известно, что, накапливаясь в организме человека, металлы оказывают негативное влияние на его здоровье [1]. Наряду с этим, промышленные сточные воды загрязнены большим количеством органических соединений, которые также отрицательно воздействуют на человека и окружающую среду. Для решения этих проблем необходимо иметь большое количество относительно недорогих и легкодоступных сорбентов [2]. Наиболее перспективными для данной цели являются углеродные адсорбенты, которые обладают оптимальной гидрофобностью и адсорбционной емкостью, а также имеют приемлемую стоимость. В настоящей работе исследовалась возможность и перспективность модифицирования активного угля фуллеренами с целью повышения его сорбционной активности. Ранее нами, а также другими исследователями [3-7] было показано, что модифицирование адсорбентов микродобавками фуллеренов, представляющих новую структурную форму углерода и обладающего рядом специфических свойств [8-10] ведет к значительному повышению их сорбционных характеристик.

В представленной работе исследовались адсорбционные свойства активных углей, модифицированных микроколичествами фуллеренов, по отношению к органическим веществам (табл. 1), и катионам металлов (табл. 2).

Таблица 1 - Сорбционная способность исходных и модифицированных активных углей по отношению к органическим соединениям из воды

Образец	Поглотительная способность по веществам, мг/г		
	хлорбензол	о-ксилол	бутанол-1
АУ исходный	1,05	0,69	0,30
АУ модифицированный	1,83	0,99	0,66

УД-36

Из таблицы 1 видно, что модифицирование активного угля фуллеренами приводит к значительному (в 1,7-3 раза) увеличению его адсорбционной емкости по отношению к органическим соединениям из воды.

Таблица 2 - Сорбционная способность исходных и модифицированных активных углей по отношению к катионам металлов из воды

Образцы	А, мг/г, при Ср = 10 мг/л, по катионам		
	медь	серебро	свинец
АУ исходный	25	80	20
АУ модифицированный	45	120	42

Представленные в таблице 2 результаты показывают, что нанесение фуллеренов на активный уголь позволяет увеличить его адсорбционную емкость по катионам металлов в 1,5-2 раза. Полученные материалы также обладают высокими бактерицидными свойствами, что позволяет использовать их для обеззараживания воды.

Несомненно, что активные угли, модифицированные микродобавками фуллеренов, могут быть также успешно использованы для очистки почв и грунтов от токсичных соединений, к которым относятся гербициды и пестициды, компоненты ракетных топлив, а также другие токсичные органические соединения, попадающие на почву в результате аварийных проливов.

Литература

1. Лупейко Т.Г., Ивлева Т.Н., Соловьев Л.А. // ЖПХ, 2001, т. 74, Вып.4, с. 567- 570.
2. Лоскутов Л.И., Сасиченков И.С. // ЖПХ, 1998, т.71. Вып.12, с.1997- 2002.
3. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // ЖФХ, 2005, т.79, № 1, с.100-105.
4. Самонин В.В., Слуцкер Е.М. // Химическая промышленность, 2004, т 81, № 10, сс. 534-540.
5. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Спиридонова Е.А., Подвязников М.Л. // Химическая промышленность. 2006. т. 83. № 6. с. 277-284.
6. Березкин В.И., Викторovsky И.В. // ФТП, 2003, т. 37, вып. 7, сс.40-48.
7. Самонин В.В., Маракулина Е.А. // ЖФХ, 2002, т.76, № 5, сс. 888-892.
8. Сидоров Л.Н. и др. Фуллерены. М.: Экзамен. 2005. 687 с.
9. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физических наук. 1993. т. 163. № 2. сс. 36-60.
10. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. т. 62. № 5. сс. 455-470.

НОВЫЕ УРАНОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ

**Кунцевич С.В., Шикина Н.В., Кузнецов В.В.,
Исмагилов З.Р., Островский Ю.В., Заборцев Г.М.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия
E-mail: zri@catalysis.ru*

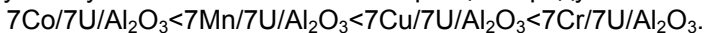
Благодаря уникальным свойствам катализаторы на основе оксидов урана могут быть использованы для очистки газовых выбросов промышленных предприятий и для переработки особо опасных загрязнителей – летучих органических соединений, в том числе хлорсодержащих. Ранее было показано, что ураноксидные катализаторы отличаются высокой конверсией летучих органических соединений при низких температурах и высоких объёмных скоростях [1,2].

В данной работе были синтезированы и исследованы смешанные ураноксидные катализаторы с добавлением переходных металлов, содержащие по 7 мольных процентов урана и металла следующего состава – $7\text{Cr}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{Mn}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{Co}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{Cu}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и катализаторы сравнения, содержащие только уран или переходные металлы – $7\text{Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{Co}/7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $7\text{U}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Катализаторы были приготовлены по методике пропитки по влагоёмкости в две стадии. Носитель Al_2O_3 пропитывали последовательно раствором гексагидрата уранилнитрата $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, сушили при 100°C , после чего пропитывали растворами нитратов Cr, Mn, Co и Cu и снова сушили. Катализаторы были прокалены при 600°C . Исследованы фазовый состав и удельная поверхность катализаторов.

Катализаторы были исследованы в реакции глубокого окисления бутана. Каталитическую активность исследовали в проточном трубчатом кварцевом реакторе при варьировании температуры реактора от 200 до 500°C . Загрузка катализатора – 1 см^3 . Исходную реакцию смесь, содержащую 1 об. % C_4H_{10} в воздухе, подавали в реактор со скоростью $16.7 \text{ см}^3/\text{мин}$, что соответствовало объёмной скорости 1000 ч^{-1} . Анализ реакционной смеси до реактора и после реактора проводили на газовом

УД-37

хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Было обнаружено увеличение активности образцов в ряду:



50%-конверсия бутана наблюдалась при 350, 320, 300 и 270°C соответственно.

Катализаторы исследованы в реакции окисления хлорбензола. Показано, что катализаторы, содержащие уран и переходные металлы, активнее катализаторов, содержащих только уран или переходные металлы. Катализаторы являются устойчивыми к отравляющему действию Cl, обеспечивают конверсию хлорбензола > 99% при температуре 500°C и приводят к полному отсутствию в продуктах реакции токсичных хлорсодержащих соединений (Cl₂, СО, фосген).

Методом ИК-спектроскопии исследована адсорбция хлорбензола на образцах катализаторов 7Cr/7U/Al₂O₃, 7Mn/7U/Al₂O₃ и образцах сравнения 7Cr/Al₂O₃, 7Mn/Al₂O₃, 7U/Al₂O₃. Исследовано взаимодействие ХБ с катализаторами при температурах 20, 100, 200, 300 и 400°C. Показано, что начиная с температуры 200°C на поверхности катализатора 7Cr/7U/Al₂O₃ и 300°C на поверхности катализатора 7Mn/7U/Al₂O₃ происходит окисление хлорбензола с образованием воды и поверхностных карбонатных комплексов. Данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными по каталитической активности.

Показано, что катализаторы на основе оксидов урана могут быть успешно применены в промышленности для защиты окружающей среды от вредных выбросов предприятий.

Данная работа выполнена в рамках проекта МНТЦ №2799р.

Литература

1. G.J. Hutchings, Stuart H. Taylor. Catalysis Today 49 (1999)105
2. G.J. Hutchings, Catherine S. Heneghan. Nature 384 (1996) 343

АЭРОЗОЛЬНЫЙ НАНОКАТАЛИЗ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ

И.М. Гликина

Северодонецкий технологический институт Восточно-украинского национального университета имени В. Даля, пр. Советский, 59-а, Северодонецк, Луганская обл., 93406, Украина, e-mail: irene555@mail.ru

Общеизвестным считается тот факт, что XXI век – это век нанотехнологий, повышающих эффективность производства.

Большинство предприятий используют химические методы переработки сырья, но не могут обеспечить достижение необходимых ПДК. Основными технологиями обезвреживания жидких и твердых промышленных отходов является биохимочистка и сжигание. Биохимочисткой можно обезвредить большое количество биологически разлагаемых сточных вод, содержащих не более 0,2-0,3 г/дм³ загрязнителя и образуется токсичная биомасса. Она потребуют больших энергозатрат и огромных территорий. На сжигание отправляют отходы, содержащие различные концентрации органических веществ. Энергозатраты также велики, но возможно утилизировать до 70% энергии. Однако в отходящих газах можно обнаружить новые канцерогенные вещества, вплоть до диоксинов. Поэтому после сжигания отходящие газы необходимо направлять на многоступенчатую доочистку.

Проведенные исследования по обезвреживанию сточных вод в псевдооживленном слое катализатора, нанесенного на носитель, результатов положительных не дал, т.к. приемлем для отходов определенного состава и высокие требования к прочности катализатора. В солесодержащих сточных водах происходит быстрая дезактивация катализатора [1].

Системный поиск решений по обезвреживанию большого спектра промышленных отходов привел к разработке новой технологии – аэрозольный нанокатализ (АпС). В настоящее время существует два варианта этой технологии: в псевдооживленном слое (ACFB), хорошо зарекомендовал себя на большинстве пилотных испытаний; в виброоживленном слое (ACVB), позволил рассмотреть кинетику и механизм процессов, и раскрыть возможности управлять химическими превращениями.

УД-38

К постулатам этой технологии отнесится: применение катализатора без носителя в состоянии аэрозоля; увеличение скорости реакции в 10^5 раз; снижение концентрации катализатора до $0,3-10 \text{ г/м}^3_{\text{р.об.}}$; постоянная механохимактивация *in situ*; равнодоступность поверхности катализатора. Температура реакции снижается на $100-200^\circ\text{C}$, чем в промышленности. Исследовано обезвреживание более 50 веществ и около 30 реальных промышленных отходов, в том числе содержащие соли, металлы и их оксиды, связанный азот, хлор, сера.

За годы постоянного исследования АnC показал свои преимущества для:

- создания передвижных установок обезвреживания запрещенных пестицидов;
- обезвреживание бытовых отходов;
- утилизация хлора из отходов предприятий хлорной отрасли;
- обезвреживание спецпродуктов Министерства обороны и др.

Кроме того, технология приемлема для осуществления целевых процессов:

- создание каталитических котельных и ТЭЦ на любом виде топлива;
- производства азотной кислоты без платиновых сеток в аэрозоле Fe_2O_3 .

Для каждого процесса были получены отходящие газы природного состояния с концентрацией токсичных веществ ниже ПДК рабочей зоны. В настоящее время высокие результаты АnC в вибро- и псевдооживленном слое получили серьезное научное обоснование. Применение виброоживленного слоя требует разработки реакторов. Появляется возможность управления процессом под действием внешних факторов: амплитуда, частота, скорость, размер инертного материала. Это обеспечивает стабильность, эффективность процессов АСВВ.

Рассмотрев теоретические основы нанохимии, нанокатализа, механохимии пришли к выводам, что для АnC, особенно в виброоживленном слое необходимо:

- исследовать влияние каждого управляющего параметра на химическую реакцию;
- разработать универсальную модель реактора для исследования процессов;
- разработать проект реактора опытно-промышленного и промышленного образца;
- отработать зависимости в лаборатории и в промышленных реакторах.

В целом можно с уверенностью сказать, что аэрозольный нанокатализ – перспектива любого процесса в химической промышленности.

Литература

1. М.А. Гликин, Д.А. Кутакова, Е.М. Принь, И.М. Гликина, Хим. пром. Украины., №1-2, (2000) с. 80-88.

**ИК - СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ПРОЦЕССОВ НА
ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА И ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ**

**Рудакова А.В., Секушин В.Н., Маринов И.Л.,
Цыганенко А.А.**

*НИИ Физики им. В.А. Фока,
Санкт-Петербургский Государственный Университет,
Санкт-Петербург, 198504, Россия*

Исследования последних лет указывают на несомненную важность гетерогенных химических и фотохимических процессов в балансе малых атмосферных составляющих и примесей. При этом значительная роль в процессах очистки воздуха отводится процессам, происходящим на поверхности ледяных частиц, снега и гидратированных минеральных компонентах атмосферных аэрозолей. Немалую важность для экологии представляет информация о продуктах реакций атмосферных поллютантов, попадающих впоследствии в почву и воду. Помимо экологии, изучение криохимии и фотохимии поверхности льда представляет ценность для понимания процессов, протекающих в межзвездной пыли и кометных облаках. В данной работе процессы адсорбции, озонолиза и фотоокисления некоторых экологически важных веществ, таких как аммиак, синильная кислота и хлорэтилены, на поверхности дисперсного льда, а также оксидов титана и кремния при 77-300 К исследованы методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

Кювета для спектроскопических исследований адсорбированных молекул при низких температурах (55 – 370 К) [1] была оснащена специальным приспособлением для нанесения пленки льда на поверхность охлаждаемых окон из BaF_2 и позволяла регистрировать ИК-спектры дисперсного льда и прессованных образцов оксидов в присутствии газовой фазы.

Удельная поверхность ледяных пленок, оцененная с помощью адсорбции монооксида углерода, составляла после нанесения $160 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$ и быстро уменьшалась при повышении температуры. В спектре льда H_2O и D_2O наблюдались полосы свободных гидроксильных групп, обнаруживающие при адсорбции различных молекул сдвиги частоты, зависящие от природы адсорбата. Спектры адсорбированных CO и CHF_3 позволили отличить взаимодействие с протонами ОН-групп и ненасыщенными атомами кислорода поверхности.

Сравнение кислотно-основных свойств пленок D_2O , D_2O+HCN и D_2O+ND_3 с разным соотношением компонентов показало, что введение кислотных и основных примесей влияет не столько на силу, сколько на соотношение между количеством кислородных и протонных центров.

Совместная адсорбция озона с этиленом и C_2H_3Cl на поверхности дисперсного льда сопровождается их озонолизом уже при 77 К, в то время, как для *цис*-, *транс*- и *гем*- изомеров $C_2H_2Cl_2$ реакция происходит лишь при повышении температуры до 120 - 150 К. Не обнаружено влияния O_3 на спектры предварительно адсорбированных C_2Cl_4 , HCN и CH_3Br в темновых условиях, однако облучение этих систем светом ртутной лампы ДРК-120 приводит к появлению новых полос в области колебаний $C=O$ групп, свидетельствующих, очевидно, о протекании реакции. Подобный «синергетический эффект», когда одновременное действие озона и УФ облучения ведет к протеканию озонолиза, был обнаружен для *транс*- $C_2H_2Cl_2$ при 77 К, тогда как темновой процесс начинался лишь выше 150 К.

Исследование озонолиза хлорзамещенных этилена на SiO_2 и TiO_2 продемонстрировало существенное влияние подложки на протекание процесса. Если на первом, как и на льде, реакция O_3 с $CHCl_3$ не протекает, то на последнем она происходит, однако гораздо менее эффективно после контакта с парами воды и откачки при 300 К.

Работа была выполнена при поддержке фондов ИНТАС (грант 03-51-5698) и РФФИ (грант 06-03-32836а).

Литература

1. Цыганенко А.А. Сторожев П.Ю., Отеро Ареан К. Кинетика и катализ, 2004, **45**, № 4, 562.

УД-40

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ СЖИГАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА-МЕТАНА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГЕНЕРАТОРЕ ТЕПЛА

Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т.

*Институт органического катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского, 050010, Алматы, ул. Кунаева, 142.*

E-mail: orgcat@nursat.kz, tungatarova58@mail.ru

В докладе приводятся данные об исследовании термически устойчивого оксидного марганцевого катализатора в процессе глубокого окисления бедных смесей CH_4 с воздухом до CO_2 . Для получения катализатора были использованы новые подходы к синтезу полиоксидных катализаторов на основе переходного элемента Mn, модифицированного La, Ce, Ba, Sr ($\Sigma\text{Me}=7,5\text{вес } \%$), путем их нанесения из растворов нитратов на гранулы стабилизированного $2\%\text{Ce}\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Исследование окисления $0,5\%\text{CH}_4$ в токе воздуха при объемной скорости $10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ показало, что катализатор обеспечивает при 973К 90-98%-ное превращение CH_4 в CO_2 [1]. Варьирование концентрации O_2 (2-20%) и CH_4 (0,5-4,0%) мало отражается на степени окисления CH_4 в CO_2 . Прогрев катализатора на воздухе до 1473К не оказывал отрицательного влияния на удельную скорость окисления $1\%\text{CH}_4$, при 973К и $W=10 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ в отличие от промышленных оксидных катализаторов глубокого окисления органических соединений $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ИК-40 [2] и $\text{Ni-Cu-Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3], активность которых снижалась (Рис. 1). Для выяснения причин термической устойчивости $\text{MnPЗЭЩЗЭ}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ было проведено исследование изменения его фазового и поверхностного состава в процессе прогрева, а также адсорбционных свойств по отношению к кислороду с применением методов РФА, БЭТ, ЭСДО, ТПД, ТПВ, ТПО [4-7].

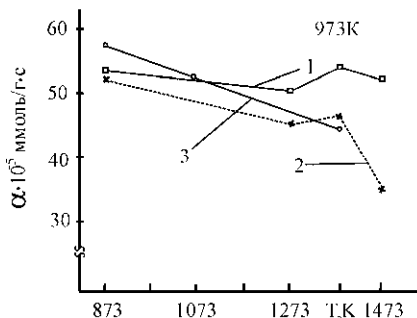


Рис. 1. Влияние температуры прогрева на воздухе на удельную скорость окисления $0,5\%\text{CH}_4$ на $\text{MnPЗЭЩЗЭ}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Ni-Cu-Cr}/2\%\text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ИК-40 (3).

В процессе синтеза катализатора после разложения нитратов и прогрева на воздухе при 873К на поверхности носителя методами РФА, электронной микроскопии с микродифракцией, ЭСДО зафиксировано наличие кристаллов CeO_2 и рентгеноаморфных кластеров Mn_2O_3 ($d=20-40\text{\AA}$) и других оксидов, а также появление плотных частиц с признаками огранения ($100-700\text{\AA}$), относящихся к алюминатам и гексаалюминатам разного состава. Активным началом катализатора, несомненно, является наиболее дисперсный оксид Mn_2O_3 , в котором Mn находится в октаэдрической координации для которого по данным ЭСДО при п.п. 340–350 нм характерен перенос заряда $\text{Mn}^{3+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}^-$. По данным ЭСДО происходит диспергация Mn_2O_3 и частичное взаимодействие его с оксидами РЗЭ с образованием перовскитов Mn. До 1273К поверхность катализатора остается относительно высокой ($55-48 \text{ м}^2/\text{г}$) и состоит из дисперсного рентгеноаморфного оксида Mn_2O_3 , LaMnO_3 , BaMnO_4 , SrMnO_4 и кристаллов CeO_2 . В реакции окисления в этих условиях кроме Mn_2O_3 принимают участие и образовавшиеся перовскиты. После прогрева при 1373К в катализаторе начинают преобладать полупрозрачные образования гексагональной формы $\text{Sr}_3\text{Al}_{32}\text{O}_{51}$, $\text{LaMnAl}_2\text{O}_{19}$, которые значительно укрупняются при 1473К, что вызывает значительное снижение поверхности до $2-4 \text{ м}^2/\text{г}$. Выше 1273К резко возрастает концентрация образующегося $\text{LaMnAl}_{11}\text{O}_{19}$. Таким образом, основной причиной сохранения активности $\text{MnPЗЭЦЗЭ}/2\% \text{Ce}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при прогреве до 1473К является образование Mn перовскитов и гексаалюминатов, на высокую активность которых в глубоком окислении CH_4 указывается в [8-9].

Катализатор после нанесения его на блоки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ был применен для окисления CH_4 , смеси пропан-бутан в каталитическом генераторе тепла для обогрева теплицы. Образующийся CO_2 был использован для подкормки растений в дневное время, что позволило ускорить рост растений и повысить их урожайность.

Литература

1. Попова Н.М., Марченко Е.А., Жексенбаева З.Т. и др. // Тезисы Международной конференции «Проблемы катализа 21 века». 12-15 июня 2000. Алматы. с.94;
2. Цырюльников П.Г. Диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени доктора химических наук: Новосибирск, ИК СО РАН, 1996, с.41;
3. Алтынбекова К.А., Попова Н.М., Соколова Л.А. // Доклад на семинаре памяти проф. В.В.Поповского «Закономерности глубокого окисления

УД-40

- веществ на твердых катализаторах». 2000 г, Новосибирск ИК СО РАН, с.41;
4. Григорьева В.П., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2002, № 5, 63;
 5. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Соколова Л.А. // Изв. НАН РК. Сер. хим., 2000, № 6, 23;
 6. Попова Н.М., Космамбетова Г.Р., Соколова Л.А. и др. // Ж. физ. хим., 2001, т.75, 44;
 7. Комашко Л.В., Жексенбаева З.Т., Попова Н.М. и др. // Изв. НАН РК Сер. хим., 2002, №6, 68;
 8. Machida M., Sato A., Kijima T. // Catal. Today, 1995, V.26, P.239;
 9. Artizzu-Duart P., Brulle V., Jaillard F. et al // Catal.Today, 5A, 1999, 181-190.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГЕПТИЛА

**Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.,
Цикоза Л.Т., Матус Е.В., Сухова О.Б., Пестунова О.П.,
Пармон В.Н., Пестерева Н.В.*, Ерёмин В.Н.*,
Rebrov E.V.**, Schouten J.C.****

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, zri@catalysis.ru*

**ФГУП «Государственный ракетный центр
«КБ им. академика В.П. Макеева»»,
456300, Миасс, Челябинская обл., Тургоякское шоссе, 1,
src@makeyev.ru*

***Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands*

Реформы и модернизация военно-промышленного комплекса в России сделали очень важными вопросы разработки и внедрения экологически безопасных и эффективных способов утилизации компонентов ракетных топлив. В этой связи, одной из самых актуальных проблем является создание процесса для утилизации 1,1-диметилгидразина ($(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$ (или несимметричного диметилгидразина – НДМГ, техническое название – «гептил»), представляющего собой чрезвычайно токсичное и взрывоопасное органическое соединение. Институтом катализа СО РАН (ИК СО РАН) совместно с Государственным ракетным центром «КБ им. академика В.П. Макеева» (ГРЦ) и другими организациями разработан новый экологически безопасный способ утилизации НДМГ путём его полного каталитического окисления в безвредные продукты (CO_2 , H_2O , N_2). Для этого предложено использовать комбинацию методов окисления в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора и жидкофазного окисления следов НДМГ в скрубберных водах узлов газоочистки [1-3]. С целью получения исходных данных для разработки пилотной установки, в ИК СО РАН были выполнены исследования окисления паров НДМГ воздухом на кинетической установке с использованием различных типов твёрдых катализаторов, подобраны катализаторы и условия процесса, позволяющие достичь полного окисления НДМГ с минимальными концентрациями образующихся оксидов азота, а также наиболее эффективные катализаторы окисления НДМГ в водных растворах [1-4]. На основании этих результатов, в ГРЦ была разработана и смонтирована пилотная установка для утилизации НДМГ мощностью до 10 тонн/год, на которой

УД-41

произведена оптимизация параметров процесса. Разработанная технология позволяет решить следующие проблемы: 1) утилизация НДМГ непосредственно на ракетных базах с использованием мобильных установок; 2) утилизация отходов, содержащих НДМГ, например промывных жидкостей после очистки ёмкостей с НДМГ; 3) ликвидация последствий проливов НДМГ в аварийных ситуациях [1-3].

Одним из перспективных направлений в современной химической технологии является применение микроструктурированных каталитических реакторов, или микрореакторов, для интенсификации и повышения безопасности химических процессов [5-7]. Нами были проведены кинетические исследования процесса окисления НДМГ в микрореакторе с Cu-Cr оксидным катализатором при температурах 200-375°C, идентифицированы промежуточные продукты реакции (метан, диметиламин, формальдегид, 1,1-диметилгидразон формальдегида, диметилдиазен), и предложена возможная схема механизма процесса. Показано, что азот в составе НДМГ превращается главным образом в N₂ и азотсодержащие органические соединения при температурах ниже 300°C, а при более высоких температурах 350-375°C основными продуктами являются CO₂, H₂O и N₂. В результате выполненной работы продемонстрирована возможность эффективного использования микрореакторов для очистки воздуха от паров высокотоксичных загрязнителей и для изучения кинетики реакций.

Авторы благодарят Международный научно-технический центр (МНТЦ, Москва) за поддержку работ в рамках проекта № 959, а также NWO и РФФИ за поддержку проекта № 047.015.007.

Литература:

1. З.Р. Исмагилов, В.Н. Пармон, М.А. Керженцев, В.А. Сазонов, И.З. Исмагилов, Г.Л. Елизарова, О.П. Пестунова, Л.Н. Ролин, В.Н. Ерёмин, Ю.Л. Зуев, Н.В. Пестерева, Г.В. Сакович, Сб. трудов научно-технического семинара «Проблемные вопросы методологии утилизации смесевых твёрдых ракетных топлив, отходов и остатков жидких ракетных топлив в элементах ракетно-космической техники», ФНПЦ «Алтай», Бийск, 16-17 ноября 1999 г., 13-27.
2. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, I.Z. Ismagilov, V.A. Sazonov, V.N. Parmon, G.L. Elizarova, O.P. Pestunova, V.A. Shandakov, Yu.L. Zuev, V.N. Eryomin, N.V. Pestereva, F. Garin, H.J. Veringa, Catal. Today 75 (2002) 277-285.
3. Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, V.A. Sazonov, I.Z. Ismagilov, V.N. Parmon, G.L. Elizarova, O.P. Pestunova, Yu.V. Ostrovsky, Yu.L. Zuev, V.N. Eryomin, N.V. Pestereva, L.N. Rolin, V.A. Shandakov, Development of

multireactor process for catalytic destruction of highly toxic rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine, Abstr. XV International Conference on Chemical Reactors (Chemreactor-15), Helsinki, Finland, June 5-8, 2001, 207.

4. И.З. Исмагилов, В.В. Кузнецов, А.П. Немудрый, О.Ю. Подъячева, Кинет. Катал. 45 (2004) 1-8.
5. G. Kolb, V. Hessel, Chem. Eng. J. 98 (2004) 1-38.
6. I.Z. Ismagilov, R.P. Ekatpure, L.T. Tsykoza, E.V. Matus, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, M.A. Kerzhentsev, J.C. Schouten, Catal. Today 105 (2005) 516-528.
7. E.V. Rebrov, I.Z. Ismagilov, R.P. Ekatpure, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, AIChE J. 53 (2007) 28-38.

УД-42

СОВМЕЩЕННЫЙ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Бубнов А.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, bub@isuct.ru

В настоящее время решение проблемы загрязнения воздушного бассейна летучими органическими соединениями (ЛОС), к числу которых относится формальдегид, является одной из актуальных задач промышленной экологии. Отметим, что концентрации формальдегида превышают предельно-допустимые в более чем в 80 городах России, а средние годовые концентрации более чем в 200 городах, где проводится мониторинг загрязнения атмосферы, составляют около 8 мкг/м^3 при $\text{ПДК}_{\text{ср}}=2 \text{ мкг/м}^3$. Причём организация системы обезвреживания выбросов практически любого ЛОС представляет собой сложную научно-техническую задачу. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является применение плазменно-каталитических систем. В ряде научных работ показано (например, [1, 2]), что значительно снизить энергозатраты, т.е. увеличить общую эколого-экономическую эффективность позволяет использование совмещенных плазменно-каталитических процессов (СПКП). В частности, применение СПКП способствует увеличению скорости деструкции органических соединений [2]. Следовательно, выявление основных физико-химических закономерностей плазмохимических и СПКП, определение наиболее оптимальных режимов работы плазмохимического реактора, который может использоваться для очистки воздуха от формальдегида, также актуально. Поэтому целями и задачами настоящей работы являлись изучение кинетики трансформации формальдегида под действием активных частиц плазмы барьерного разряда (ПБР) и в СПКП.

Разрядное устройство, в котором осуществлялось обезвреживание формальдегида, представляет систему коаксиально расположенных электродов и имеет вид стеклянного цилиндра с внутренним диаметром 14 мм и длиной реакционной зоны 17 см. Величина барьера между изолированными электродами составляла 3,25 мм, а величина диэлектрического барьера – 1,5 мм. Барьерный разряд возбуждался от высоковольтного трансформатора ($f = 50 \text{ Гц}$) через 30 мин после установления в разрядном устройстве стационарной начальной концентрации формальдегида. Напряжение, подводимое к

электродам, варьировалось в диапазоне от 8,3 до 14,3 кВ. После проведения экспериментов на чистом внутреннем электроде выполненном из алюминиевого сплава опыты проводили с катализаторами НТК-4, НТК-6, НТК-10 и МХ (применяемых в промышленности для низкотемпературной (200-300 °С) конверсии СО в СО₂). Для осуществления СПКП на предварительно обезжиренный алюминиевый (внутренний) электрод наносили силикат калия, процесс несколько раз повторяли до получения равномерного слоя силиката на металлическом электроде. Затем полученная основа подсушивалась при комнатной температуре. На увлажненный электрод наносили ровным слоем пудру катализатора. Катализатор предварительно просеивали (размер гранул от 0,315 мм и менее) и прокачивали при температуре 300 °С. Далее электрод оставляли сушиться на сутки при комнатной температуре. После этого 3 ч активировали модифицированный электрод в ПБР, возбуждаемой в токе аргона.

Оказалось, что степени превращения СН₂О в условиях обработки загрязненного воздуха в СПКП были всегда выше, чем для условий обработки только в ПБР. Максимальная степень превращения (α) при оптимальных параметрах проведения СПКП составила 98 %. При этом α для СН₂О изменялись с 88 % (без катализатора – в ПБР) до 98 % (с катализатором – в СПКП), т.е. как минимум на 10 %. Следует отметить, что экспериментальные данные, полученные с не активированными в ПБР (плазмобразующий газ – аргон) катализаторами были близки и всегда хуже по сравнению с данными очистки воздуха от формальдегида в ПБР.

Как известно, к основным устойчивым продуктам окислительной деструкции формальдегида относятся СО₂, СО и муравьиная кислота [5]. Эксперименты по определению последней в газовой смеси после обработки газо-воздушных смесей в ПБР и в СПКП (качественная реакция, основанная на цветной реакции исследуемого раствора с м-ванадатом аммония (0,5 %)) показали её отсутствие. Вероятно, в данном случае, кроме СО₂ основным газовым продуктом разложения СН₂О являлся только оксид углерода (II), что не противоречит данным [6].

Проведённые исследования показали, что каталитическая активность при проведении СПКП снижается в ряду: НТК>10>НТК-6>МХ>НТК-4. Полученные результаты о влиянии представленных катализаторов на степень деструкции формальдегида в СПКП вероятно можно объяснить их химическим составом. Известно, что каталитическая активность снижается в ряду [4]: CuO>Cr₂O₃>ZnO>Al₂O₃, также известно, что в катализаторе марки НТК-4

УД-42

по сравнению с другими использованными нами катализаторами содержание оксидов меди меньше, при том, что содержание оксидов хрома и цинка является определяющим. Видимо, вследствие этого его использование для СПКП по удалению ЛОС (по свойствам схожим с формальдегидом) из воздуха является наиболее неоправданным. Однако, если целью является получение не только высокой степени превращения в СПКП, но и снижение потенциальной токсичности продуктов деструкции ЛОС (т.е. увеличение выхода оксида углерода (IV), то наиболее рекомендуемым будет катализатор НТК-4.

Литература

1. Pekarek S., Neiryneck D., Leys C., Pospisil M. and Krysa J. Two hollow needles – to-mesh electrical discharge with TiO_2 catalyst for VOC decomposition. // 17th International Symposium on Plasma Chemistry. August 7-12, 2005, Toronto, Canada. P. 1136.
2. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., H.-S. Choi. Comparative actions of NiO and TiO_2 Catalysts on the Destruction of Phenol and its Derivatives in a Dielectric Barrier Discharge // Plasma Chemistry and Plasma Processing. Vol. 27. 2007. P. 177-187.
3. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., J.-K. Kim, H.-S. Choi. Plasma-Catalytic Decomposition of Phenols in Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge // Plasma Chemistry and Plasma Processing. Vol. 26. № 1. 2006. P. 19-30.
4. Кузьмина Р.И., Савостьянов В.П. Каталитическая очистка газовых выбросов от оксидов азота и углерода // Российский химический журнал Т.XLV, № 1, 2000, С.71-77.
5. Storch D.M., Kushner M.J. Destruction mechanisms for formaldehyde in atmospheric pressure low temperature plasmas.// J. Appl. Phys., 1993, V. 73, №1, P. 51-55.
6. Бубнов А.Г., Батиха М.А. Деструкция формальдегида в плазме барьерного разряда. // 4-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (ISTAPC -2005), 13-18 мая 2005 г. – Иваново: ИГХТУ, 2005.

БИОЭТАНОЛ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лермонтов А.С.,
Макаревич Ю.И.*, Якимова М.С.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский проспект, 29, E-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

**Московская государственная академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86*

В связи с сокращением запасов нефти одним из основных направлений развития топливно-энергетического комплекса становится сокращение объёмов потребления нефтяных топлив за счёт использования альтернативных источников сырья.

Одним из дешёвых и доступных альтернативных источников энергии является биомасса, к которой относится как «первичная» биомасса – растения, образующиеся в результате фотосинтеза, так и «вторичная» – промышленные и бытовые отходы. Традиционным способом превращения биомассы является её ферментация в биоэтанол.

Биоэтанол рассматривается не только как сырьё для получения различных органических веществ, но и как экологически чистое топливо или высокооктановая добавка к бензину. С точки зрения альтернативной энергетики, наиболее перспективным является использование этилового спирта для получения углеводородов бензинового ряда.

Нами разработаны катализаторы и методы получения лёгких олефинов, ароматических углеводородов, а также высокооктановых компонентов моторных топлив (бензина, дизтоплива) из биоэтанола.

В составе жидкой углеводородной фракции, получаемой каталитической конверсией этанола, присутствуют насыщенные и ненасыщенные углеводороды, циклоалканы, толуол, ксилолы и другие алкилзамещённые ароматические углеводороды, а также низшие алифатические спирты C₃-C₅ нормального и изо-строения.

Один из вариантов нашего метода позволяет проводить каталитическое превращение этанола с практически 100%-ой конверсией в интервале температур 300-450°C и давлений от 1 до 6 атм. В этих условиях образуются низшие олефины C₂-C₄ и жидкая

УД-43

углеводородная фракция, максимальный выход которой составляет 30 – 40%.

Основными компонентами жидкой фракции являются углеводороды C_4 - C_9 (36%) и ароматические углеводороды (толуол, ксилол, этилбензол, алкилароматические углеводороды) с суммарным содержанием 61%, остальное – производные нафталина.

Полученный жидкий продукт содержит углеводороды C_5 - C_{12} , соответствуя составу традиционного бензина, причём содержание бензола в полученной фракции во всех случаях не превышает 1 масс.%, что отвечает моторному топливу Евро-4.

Кроме того, ароматические углеводороды являются ценными продуктами нефтепереработки и могут использоваться и как высокооктановый компонент моторного топлива, а также как сырьё нефтехимического синтеза, дефицит которого постоянно возрастает.

Преимущества разработанного нами метода каталитической конверсии этанола с получением углеводородов бензинового ряда заключаются в возможности их использования в качестве топлива в обычных двигателях внутреннего сгорания, в полном отсутствии в их составе серы, а также в вовлечении отходов лесной, деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, полеводства и животноводства в процесс получения биоэтанола – альтернативного возобновляемого сырья. Кроме того, присутствие больших количеств этилена в составе газового продукта, получаемого из биоэтанола, делает этот процесс ещё более перспективным в связи с истощением мировых запасов нефти и всё возрастающей долей процессов глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, приводящих к неуклонному росту цен на этилен и другие нефтепродукты.

Использование биоэтанола в указанном направлении рассматривается как один из методов снижения эмиссии углекислого газа. В связи с этим мы ориентируемся на получение моторных топлив и других углеводородов из возобновляемого сырья – биоэтанола.

СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ОЧИСТКИ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Полуэктв П.П., Черников М.А.

*Федеральное Государственное Унитарное Предприятие
Всероссийский научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара,
123060 Москва, а/я 369.*

E-mail: post@bochvar.ru, mchernikov@yandex.ru

Твердые радиоактивные отходы, генерируемые в значительных количествах при эксплуатации и выводе из эксплуатации ядерных и радиационноопасных объектов, как правило, являются поверхностно загрязненными. Очистка (дезактивация) их с использованием традиционных жидкостных методов сопровождается образованием вторичных отходов. Минимизация последнего процесса при обеспечении безопасности, технологичности и экономичности является основанием и целью современных разработок. В докладе представлены результаты работ по обоснованию ряда технологий дезактивации, обеспечивающих уменьшение вторичных отходов:

- лазерная дезактивация;
- пенная дезактивация;
- использование ультразвука для активации процесса.

Проводится сравнение различных технологических подходов, а также методов обращения со вторичными отходами.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ФТОРФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ФОС) В ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСАХ

Шибков О.О., Костюченко В.В., Михайличенко А.И.,
Женса А.В., Макаровичина С.М.*, Уткин. А.Ю.*

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д.9,
e-mail: rector@muctr.edu.ru*

**ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии» (ФГУП ГосНИИОХТ),
111024, Москва, ш. Энтузиастов, 23*

Анализ публикаций и состояния технического уровня разработок по проблеме уничтожения запасов ФОС – например, изобутилового эфира фторметилфосфоновой кислоты (А) и пинаколилового эфира фторметилфосфоновой кислоты (В), показывает, что наиболее эффективными гетерогенными катализаторами для окисления ФОС могут быть ванадиевые катализаторы (ВК) различающиеся по составу [1] и типу носителя [2].

Однако ВК в процессе окисления ФОС подвержены дезактивации, причины которой не исследовались [1]. В тоже время дезактивацию, возможно, объяснить взаимодействием кислых (P_2O_5 , HF) продуктов разложения ФОС с кремнеземным (SiO_2 аморфн.) или алюмооксидным ($\gamma-Al_2O_3$) носителем катализатора, что показано в ряде работ [1,3]. При выборе носителей для синтеза экспериментальных образцов ВК нами предполагалась их различная устойчивость к воздействию кислых агентов, возрастающая в ряду: $\gamma-Al_2O_3 \rightarrow SiO_2$ (аморфн.) \rightarrow алюмосиликат (цеолит) с кристаллической структурой.

В свою очередь устойчивость алюмосиликатных цеолитов возрастает с увеличением в них содержания SiO_2 , например в ряду: $NaX \rightarrow NaY \rightarrow$ морденит \rightarrow высококремнеземистые цеолиты.

Синтез экспериментальных образцов ВК № 1 – 4 и 6 – 9 проводили по методике, предусматривающей смешение порошкообразных компонентов, увлажнение полученной шихты раствором полиэтиленоксида с получением пластичной пасты и ее формованием в виде гранул на лабораторном экструдере. Экструдаты сушили при $T = 100^\circ C$ и прокачивали при температуре $T = 500^\circ C$.

При использовании носителя – кристаллических цеолитов в качестве связующего применяли добавки SiO_2 аморфн. или $\text{AlO}(\text{OH})$. Кроме того, эти добавки позволяют получить пластичные пасты, пригодные для экструзионного формования. В ряде случаев этот прием обеспечивает лучшие формовочные свойства (повышение коэффициента технологичности [4] пасты) в сравнении с пастами на основе SiO_2 аморфн. или $\text{AlO}(\text{OH})$.

Условия и результаты испытания образцов ВК представлены в таб. 1

Таблица 1 – Каталитическое разложение эфиров фторметилфосфоновой кислоты (вещества А и В) на ванадиевых катализаторах.

№ Катализатора. Вещество.	Масса катализатора, г	Условия эксперимента			Проскок овая концентрация, С _{пк} , мг/л	Объемная скорость, ч ⁻¹	Время активности катализатора, час	Количество разложеного вещества, мг/см ³ катализатора	Состав ванадиевых катализаторов
		Температура, °С	Время контакта, сек	Концентрация до слоя катализатора, С ₀ , мг/л					
1 А	0,5788	400	0,017	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	90 000	53,0	6,93	8%V ₂ O ₅ +30%K ₂ S ₂ O ₈ /SiO ₂
2 А	0,4775	400	0,017	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-7}$	90 000	80,0	10,08	8%V ₂ O ₅ +20%K ₂ SO ₄ / SiO ₂
3 А	0,542	400	0,017	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	90 000	29,0	3,65	8%V ₂ O ₅ +20% K ₂ SO ₄ / силикофосфат (SiO ₂ +1%P ₂ O ₅)
4 А	0,7244	400	0,017	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	90 000	105	13,23	10%V ₂ O ₅ +20%K ₂ SO ₄ / цеолит NaY+связующее 20%SiO ₂
5 В	0,5818	400	0,017	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	90 000	113	14,23	10%V ₂ O ₅ +20%K ₂ CO ₃ / цеолит NaY+связующее 20%AlO(OH)
6 В	0,2643	400	0,01	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	180 000	42,5	10,7	10%V ₂ O ₅ +20%K ₂ SO ₄ / морденит+связующее 20%SiO ₂
7 В	0,2566	400	0,01	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	180 000	10	2,52	10%V ₂ O ₅ +15%K ₂ SO ₄ +10%MoO ₃ / морденит +связующее 20%SiO ₂
8 В	0,485	400	0,017	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	90 000	84	4,91	10%V ₂ O ₅ +15%K ₂ SO ₄ +10%CeO ₂ / морденит +связующее 20%SiO ₂
9 В	0,484	400	0,017	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	90 000	113	14,23	10%V ₂ O ₅ +15%K ₂ SO ₄ +10%CeO ₂ / цеолит NaY+связующее 20%SiO ₂

Анализ полученных результатов разработки показывает, что экспериментальные образцы №5 и №9 обеспечивают конверсию ФОС ~ 99,99% за время работы 113 часов, что превышает технический уровень известных катализаторов.

Литература

1. Патент № 6,596,915 (США). Catalysts for destruction of organophosphonate compounds / Satyapal; Sunita; Freihaut; James.D.2003

УД-45

2. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И., Сороко В.Е. Технология катализаторов. Л.: Химия, 1979. С. 9, С. 56.
3. Тагмазян К.К. // Влияние дополнительного фосфатного промотирования на ванадиевые катализаторы окисления диоксида серы: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева.
4. Костюченко В.В., Вешняков А.В., Женса А.В., Петропавловский И.А., Кольцова Э.М., Бесков В.С., Водолеев В.В. «Феноменологическая модель процесса формирования водных катализаторных паст на шнековых экструдерах» // Химическая промышленность сегодня 2005. №3. С.5.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ МЕТАНА НА ПРАЗЕОДИМ-ЗАМЕЩЁННЫХ КОБАЛЬТИТАХ ЛАНТАНА

**Крюков А.Ю., Коршунова И.А., Кузьмин В.А.*,
Вишняков А.В., Чащин В.А.**

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9,
kruk_s@mail.ru*

**Институт проблем нефти и газа РАН,
117701 Москва, ул. Губкина, д.3*

Необходимость очистки газовых выбросов техногенного и природного происхождения от примесей метана и других углеводородов обусловлена опасностью их накопления в атмосфере, что может приводить к т.н. парниковому эффекту. Для их удаления используется каталитическое окисление, причем наиболее трудно окисляемым газом является метан.

Наибольшую активность в реакции полного окисления метана проявляют палладий и платина, однако, их высокая стоимость заставляет вести поиск новых альтернативных материалов, среди которых наибольшее внимание уделяется сложным оксидным соединениям типа ABO_3 со структурой перовскита. Благодаря особенностям строения, частичное замещение катиона А на катион А' может привести к возникновению дефектов в кристаллической решётке и, как следствие, к изменению каталитических свойств получаемых материалов. Подробно изучено замещение лантана на церий в $LaCoO_3$, однако практически отсутствуют данные о замещении лантана на ближайший аналог церия – празеодим.

Целью данной работы стало изучение физико-химических и каталитических свойств в реакции полного окисления метана образцов серии $La_{1-x}Pr_xCoO_3$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$).

Перовскитоподобные материалы были синтезированы методом золь-гель. Нитраты лантана, кобальта и празеодима были растворены в небольшом количестве воды. Затем к раствору солей был добавлен комплексообразующий агент (лимонная кислота) в количестве в 1,5 раза превышающем общее число молей металлов. После упаривания раствора при $80^\circ C$ и сушке при $150^\circ C$ был получен сыпучий порошок, который последовательно прокачивали при 500 и $800^\circ C$ в течение 3 часов (при каждой температуре).

Изучение образцов методом РФА показало, что все кобальтиты обладают хорошо сформированной структурой с ромбоэдрической

УД-46

(для образцов с $x \leq 0,3$) или кубической симметрией кристаллической решётки ($x=0,4$). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, синтезированные катализаторы состояли из частиц различной формы, близкой к сферической, диаметром 100-400 нм, собранных в агрегаты большего размера.

Каталитическую активность в реакции полного окисления метана исследовали в кварцевом проточном реакторе, используя газовую смесь метан-воздух (1%CH₄). Скорость газового потока – 75мл/мин, масса катализатора – 0,2г, масса инертного наполнителя (кварцевый порошок) – 1,3г. Температуру печи повышали ступенчато с шагом 25-50°С, выдерживая при каждой температуре до установления постоянства состава газовой смеси (CH₄, CO₂ и CO) на выходе из реактора. Состав газовой смеси непрерывно определяли с помощью газового инфракрасного анализатора INFRALIGHT 11P (НПО «ЭКО-ИНТЕХ», Россия). CO в продуктах реакции в пределах чувствительности газоанализатора (0,001 об.%) не обнаружено.

В таблице 1 приведены значения температур достижения 50 и 90% конверсии метана, рассчитанные из кинетических кривых константы скорости реакции при 550°С и энергии активации процесса. Видно, что образцы La_{1-x}Pr_xCoO₃ с индексом $x=0,1$ и $x=0,2$ оказались более активны, по сравнению с незамещённым LaCoO₃, в то время как дальнейшее увеличение содержание празеодима в кристаллической решётке привело к существенному снижению каталитической активности. Высказано предположение, что увеличение каталитической активности при $x < 0,3$ обусловлено увеличением дефектности кристаллической решётки и одновременным увеличением подвижности в ней кислорода. При значениях индекса $x > 0,3$ наблюдается смена симметрии кристаллической решётки с ромбоэдрической на кубическую. Линеаризация полученных кинетических кривых в координатах Аррениуса позволила рассчитать энергии активации процесса (таблица 1).

Таблица 1. Кинетические характеристики окисления метана на La_{1-x}Pr_xCoO₃

Состав	t ₅₀ , [°C]	t ₉₀ , [°C]	k _{m, 550} , $\left[\frac{\mu\text{моль}}{\text{г} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}} \right]$	E _a , [кДж/моль]
LaCoO ₃	540	640	207	97
La _{0,9} Pr _{0,1} CoO ₃	525	608	270	88
La _{0,8} Pr _{0,2} CoO ₃	527	614	273	90
La _{0,7} Pr _{0,3} CoO ₃	580	695	116	86
La _{0,6} Pr _{0,4} CoO ₃	547	650	198	86

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТОВ

Асеев Д.Г., Батоева А.А., Сизых М.Р.

*Байкальский институт природопользования СО РАН,
Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 8, тел.: (3012) 43-30-68
abat@binm.bsc.burytia.ru*

Процесс цианирования золотосодержащего сырья, несмотря на высокую токсичность цианистого натрия, продолжает оставаться основным способом извлечения благородных металлов. Сточные и оборотные воды золотоперерабатывающих предприятий, содержащие простые и комплексные цианиды, тиоцианаты, тяжелые металлы перед сбросом или повторным использованием необходимо подвергать глубокой очистке от высокотоксичных компонентов.

Анализ литературных данных и патентных источников, посвященных основным методам очистки растворов процесса цианистого извлечения золота, показал, что методы окислительной деструкции пероксидом водорода являются наиболее перспективными. Преимуществами использования в качестве окислителя пероксида водорода являются: отсутствие образования токсичных хлорсодержащих промежуточных соединений; стабильность солесодержания обработанной воды. Следовательно, изучение закономерностей процессов окислительной деструкции поллютантов в присутствии пероксида водорода при обезвреживании оборотных вод золотодобывающих предприятий является актуальным.

В тоже время в последние годы определилось принципиально новое направление в практике очистки сточных вод, получившее название АОП (Advanced Oxidation Processes), суть которого заключается в жидкофазном цепном окислении примесей генерированными высокорреакционными частицами – формами активного кислорода, в первую очередь ОН-радикалами. Особую роль при этом играют соединения железа, играющие роль катализатора разложения H_2O_2 , и ультрафиолетовое излучение (УФИ). Использование комбинированных технологий обезвреживания воды позволяет снизить эффективные концентрации применяемых окислителей и экспозиционную дозу УФИ, увеличить скорость и полноту окисления.

Используя метод математического планирования, позволяющий подобрать оптимальные условия проведения эксперимента, выявлены закономерности процесса окисления. Степень

СД-1

деструкции роданидов представлена как функция от исходных концентраций $\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) : \text{SCN}^-$.

Лабораторные эксперименты проводились на модельных растворах содержащих SCN^- , с концентрацией от 10 мг/дм^3 до 1000 мг/дм^3 , определено строгое соотношение между $\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}) : \text{SCN}^-$ в кислой среде при постоянной температуре, позволяющее максимально эффективно окислить SCN^- . Для полной деструкции роданидов оптимальны соотношения - $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{SCN}^-] \geq 3.5$, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{SCN}^-] - 0.5-1$, значение pH находится в интервале 2.4-2.6.

Показано, что ионы железа играют ведущую роль в процессе обработки воды окислителем. Роданидные комплексы железа сначала катализируют процесс разложения пероксида водорода, а затем окисляются супероксидными и гидроксильными радикалами до нетоксичных продуктов.

Рассмотрена возможность использования УФИ для интенсификации окисления роданидов. Эксперименты проводились на установке включающей в себя источник излучения – ртутно-кварцевую лампу низкого давления с максимумом излучения 254 нм, цилиндрический проточный кварцевый реактор и отражатель. Последний выполнен в виде оболочки, в разрезе представляющей собой эллипс. При этом источник излучения и реактор размещены в зонах, соответствующих фокусам эллипса.

Полученные закономерности окислительной деструкции роданидов пероксидом водорода в присутствии Fe^{2+} , Fe^{3+} могут быть использованы при разработке методов доочистки оборотных и сточных вод золотоизвлекательных фабрик.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ

**Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д.,
Ведь М.В., Штефан В.В., Богоявленская Е.В.**

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»,
Харьков, ул. Фрунзе, 21, 61002, samara@kpi.kharkov.ua*

Обезвреживание газовых выбросов автотранспорта, горного оборудования, предприятий по переработке бытовых отходов, пищевых и других производств малой мощности является актуальной проблемой во многих развитых странах. Традиционные каталитические нейтрализаторы на основе металлов платиновой группы (Pt, Rh, Pd) позволяют значительно сократить концентрацию оксидов азота и несгоревших углеводородов в газообразных выбросах. Но, учитывая дефицитность и высокую себестоимость металлов платиновой группы, усилия исследователей направлены на снижение содержания драгоценных металлов в катализаторах и даже на их полную замену. Важную роль при решении этой задачи играют оксиды переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mn), смешанные и сложные оксиды типа шпинелей и перовскитов, а также разнообразные сплавы.

Основной проблемой при замене платиноидов является прогнозирование каталитической активности сплавов в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях, обусловленной, в частности, их способностью адсорбировать молекулы и влиять на перераспределение электронной плотности и разрыв межатомных связей. Количественно такую способность можно оценить по величине энергии связи «металл – активный центр реагента», которую сравнивают с энергией межатомных связей в молекуле. С этой точки зрения для оценки каталитической активности синтезируемых материалов можно использовать модельную реакцию электрохимического восстановления водорода, поскольку ее скорость зависит от природы электрода. На наш взгляд, высока вероятность формирования каталитически активных сплавов d-металлами, расположенными по разные стороны линии тренда зависимости $j_{\text{H}}^0 - \Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$, где j_{H}^0 – ток обмена водорода, $\Delta E_{\text{H-O}}^{\text{M}}$ – разница энергий связи «металл – водород» и «металл – кислород» (Рис.1).

СД-2

Для проверки выдвинутой гипотезы при использовании нестационарных режимов электролиза были получены сплавы состава Pd-Ni, Ni-Cu, Ni-W и Co-W (импульсный электролиз), а в режиме микродугового оксидирования сплавов алюминия в слабощелочных электролитах в присутствии допантов синтезированы покрытия смешанными оксидами $Al|Al_2O_3$, Mn_xO_y ; $Al|Al_2O_3$, $CoAl_2O_4$; $Al|Al_2O_3$, Co_xO_y , прочно сцепленные с носителем и равномерно распределенные по его поверхности.

Исследования каталитической активности электролитических сплавов показали, что сплавы, образованные металлами, находящимися по разные стороны линии тренда (Ni-Cu, Ni-W и Co-W), демонстрируют синергетический эффект: ток обмена в модельной реакции восстановления водорода из раствора серной кислоты концентрацией 1 моль/дм³ бинарного сплава выше в сравнении со сплавообразующими компонентами (Рис. 2).

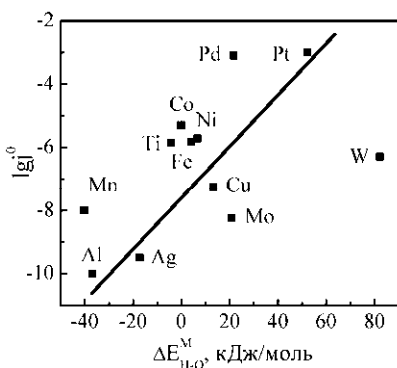


Рис. 1. Зависимость плотности тока обмена водорода от разницы энергий связи ΔE_{H-O}^M

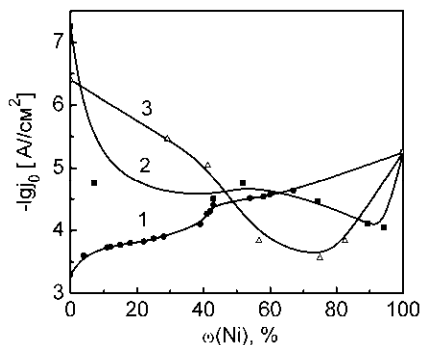


Рис. 2. Зависимость тока обмена водорода от содержания никеля в сплавах Ni-Pd (1), Ni-Cu (2), Ni-W (3)

Результаты испытаний каталитически активных сплавов в устройствах нейтрализации газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания продемонстрировали степень очистки от углеводородов и оксида углерода (II) 90-96%, оксидов азота – 25-30 % при снижении температуры зажигания реакции.

Исследования каталитической активности смешанных оксидных систем в модельной реакции выделения кислорода (табл.) показали их высокую эффективность.

Таблица – Кинетические параметры модельной реакции выделения кислорода

Электрод	a, B	b, B	α	$j_0 \cdot 10^2, \frac{A}{cm^2}$
pH = 1,1				
Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	1,15	0,42	0,33	5,47
Pt	0,78	0,29	0,48	4,89
pH = 7,0				
Al Al ₂ O ₃ , Mn _x O _y	0,94	0,46	0,30	1,10
Pt	0,81	0,34	0,41	2,41

Испытания оксидных покрытий в реакциях окисления CO и восстановления NO_x подтвердили их каталитические свойства.

ИНТЕНСИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БРУСИТА

Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И.

*Институт горного дела СО РАН, Новосибирск,
Красный просп., д.54, grboch@misd.nsc.ru*

Во многих отраслях промышленности, таких как машиностроение, приборостроение, горно-металлургическая и др., в больших масштабах образуются и используются технологические растворы, с высоким содержанием ионов тяжелых металлов (ИТМ). Причем из-за несовершенства применяемых технологий и аппаратуры для извлечения ИТМ в производстве имеют место значительные потери этих металлов. С целью уменьшения потерь ИТМ и снижения наносимого ими экологического ущерба остаточную концентрацию металлов при сбросе сточных вод нужно понизить до уровня ПДК. Одним из перспективных направлений в технологии извлечения металлов из водных растворов являются сорбционные процессы с использованием синтетических и природных ионитов.

Авторами были обнаружены высокие сорбционные свойства по отношению к ионам тяжелых металлов у минерала класса гидроокислов брусита ($Mg(OH)_2$). Проведенные исследования сорбционных характеристик брусита позволили получить следующие результаты:

1) при сопоставимых условиях применения сорбционная емкость брусита в десятки и сотни раз превосходит этот показатель для известных природных сорбентов: цеолитов, бентонитовых глин, шунгита, торфа и т. п.;

2) минерал проявляет селективные свойства по отношению к ионам металлов в моно- и поликомпонентных растворах, что позволило установить ряд активности металлов $Cu > Zn > Co > Ni > Mn$;

3) регенерация сорбента протекает наиболее эффективно при скорости пропускания растворителя (3–5% раствор HCl) 60 мл/ч, при этом – растворение брусита, не более чем 5–6% от веса, регенерация щелочными элюентами происходит без потерь сорбента.

Кроме отмеченных положительных особенностей поведения этого сорбента у него проявляются и общие негативные признаки, присущие всем известным веществам данного назначения: а) достаточно низкие кинетические показатели и б) относительно

низкие характеристики сорбционной емкости с признаками селективности. Термическая обработка брусита приводит к образованию модифицированных форм минерала, в значительной мере отличающихся по сорбционной емкости от природных образцов. Было установлено, что нагрев природного брусита до $t = 400 - 600$ °С приводит к образованию новой кристаллической структуры - периклаза (MgO). Он обладает в значительной степени «дефектной» кристаллической структурой и развитой удельной поверхностью $71.8 \text{ м}^2/\text{г}$, а у природного минерала этот показатель – $8.3 \text{ м}^2/\text{г}$ при одинаковой крупности $30 - 50$ мкм. Исследования влияния термической обработки брусита на его сорбционные свойства показали, что сорбционная емкость модифицированного сорбента увеличивается в $6 - 10$ раз по отношению к металлам, которые стоят в конце приведенного ряда активности (Co, Ni, Mn) и приближается к значению этого показателя для наиболее активных металлов (Cu и Zn), т. е. к максимальному значению в условиях проведения эксперимента. Установленные зависимости проявляются и в поликомпонентных растворах.

Известно, что ультразвуковые колебания при распространении в жидких и жидко-дисперсионных средах способны создавать кавитационные пузырьки, поток которых к поверхности создает условия, способствующие разрушению диффузионного пограничного слоя, и переводить процесс из области молекулярной в область конвективной диффузии (коэффициент диффузии $10^{-2} - 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$), которая значительно ускоряет сорбцию.

Исследования влияния ультразвукового (УЗ) воздействия на кинетику сорбции металлов природным и модифицированным бруситом проводили с использованием низкочастотного диспергатора УЗДН-1 с рабочими частотами $22 - 35$ кГц, акустическая мощность экспоненциального излучателя до $100 \text{ Вт}/\text{см}^2$.

Сорбционная емкость природного и модифицированного брусита достигает максимального значения при обработке посредством УЗ диспергатора за $0.5 - 1.0$ мин, в процессе традиционного механического перемешивания – за $45 - 60$ мин, т. е. кинетика сорбции возрастает в ультразвуковом поле в $60 - 120$ раз.

Приведенные результаты исследований свидетельствуют, что термическая обработка природного брусита и направленное ультразвуковое воздействие непосредственно на систему «раствор – сорбент» приводит к существенному повышению показателей сорбционного процесса и открывает перспективу более широкого применения сорбционных процессов в технологиях очистки сточных вод.

СД-4

ОЧИСТКА НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ N₂O

**Бруштейн Е.А., Ефремов В.Н.* , Яценко А.В.,
Пронина Е.А.* , Головня Е.В., Голосман Е.З.***

ООО «НТЦ АЛВИГО-М», Москва, ш. Энтузиастов, 38,
alvigom@alvigo.ee

*ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»,
Тульская область, Новомосковск, ул. Кирова, 11,
niapvne@niap.novomoskovsk.ru

На долю химической промышленности приходится менее 5 % выбросов оксидов азота, но в силу сосредоточенности и непрерывности выбросов наносимый от них вред весьма велик. Из всех известных оксидов азота N₂O в 300 с лишним раз оказывает более сильное воздействие на окружающую среду. Кроме того, она вызывает парниковый эффект и оказывает разрушающее действие на защитный озоновый слой.

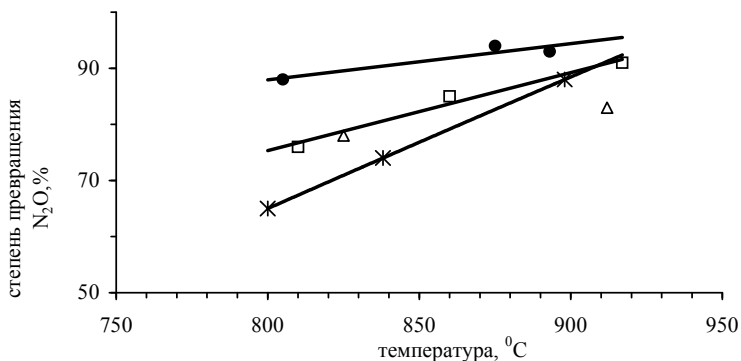
Наиболее предпочтительным является каталитический способ очистки от закиси азота, характеризующийся низкими энергетическими и материальными затратами.

В производствах слабой азотной кислоты закись азота в основном образуется в качестве побочного продукта на стенках контактного аппарата до поступления на катализатор окисления аммиака при перегреве аммиачно-воздушной смеси (АВС) по той или иной причине. Для исследований были выбраны два типа Ni–Cu катализаторов, отличающихся химическим составом и технологией изготовления. Ni–Cu–Al–Ca катализатор НИАП–15–09 изготавливается в виде экструдатов и содержит не менее 28 масс.% активных компонентов. Промотированный кобальтом Ni–Cu катализатор НИАП–15–09К с суммарным содержанием активных компонентов не более 20 масс.%, изготавливается методом пропитки пористого высокопрочного керамического носителя, имеющего кольцевидную форму. Определение каталитической активности в процессе разложения N₂O проводили на лабораторной проточной установке ООО «НТЦ АЛВИГО-М» и опытном стенде Новгородского ПО «АКРОН». В процессе исследований варьировали значения объемной скорости, температуры процесса и концентрации N₂O в газовой смеси, поступающей на очистку. Лабораторные испытания катализатора НИАП–15–09 показали, что степень разложения N₂O при ее

исходной концентрации 1120–1090 ppm, объемной скорости 214100–239800 ч⁻¹, линейной скорости потока 2,0–2,5 м/сек и температуре процесса 900–930 °С находится на уровне 95,0–98,0 %. Испытания катализатора на опытном стенде проводили при температуре 880 °С и объемных скоростях 340000–566000 ч⁻¹. Исходная концентрация N₂O не превышала 2230–2890 ppm. Степень разложения N₂O с ростом объемной скорости уменьшается с 34,5–36,8 % (W=340000 ч⁻¹) до 27,8–30,2 % (W = 566000 ч⁻¹). Вместе с тем, было обнаружено, что у катализатора после испытаний существенно снизилась общая удельная поверхность и механическая прочность.

Наиболее предпочтительным является использование катализатора НИАП–15–09К нанесенного типа, носитель которого не претерпевает никаких фазовых изменений в высокотемпературном процессе. Результаты лабораторных исследований активности данного катализатора, отвечающего этим требованиям, приведены на рисунке.

Зависимость степени разложения N₂O от температуры процесса для катализатора НИАП-15-09К



W·10⁻³, ч⁻¹: ●–124-205; ×–282-313; –347-392; Δ–411-445

Наиболее сильно влияние объемной скорости наблюдается в интервале скоростей 282000–445000 ч⁻¹. Максимальное значение активности достигается при температурах более 900 °С.

В ноябре 2006 г 0,4 т катализатора было загружено в качестве второй ступени контактного аппарата окисления аммиака цеха слабой азотной кислоты ОАО «Невинномысский Азот». Первоначальные результаты испытаний показали, что температура очистки от N₂O с применением катализатора НИАП–15–09К ниже, по сравнению с ранее эксплуатирующимся катализатором КН–2.

СД-5

ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

Будович В.Л., Полотнюк Е.Б., Симонов И.В.

ООО БАП «ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ», 125315, Москва,
2-й Амбулаторный проезд, 8 стр. 1, ch.det@relcom.ru

При работе катализатора в промышленном реакторе одной из важнейших задач является определение срока его службы. Это время определяется рядом факторов, снижающих каталитическую активность, некоторые из которых не всегда могут быть правильно учтены на стадии лабораторных исследований. К числу таких факторов относятся отравление катализатора, его «закоксовывание» и т.д. В таких случаях решение вопроса о замене катализатора может выноситься на основании результатов химического, например хроматографического анализа.

Однако в заводских условиях выполнение таких анализов не всегда возможно, в частности из-за высокой стоимости автоматизированного аналитического оборудования.

В настоящем докладе сообщается о газоанализаторе, который можно использовать для контроля эффективности очистки и, следовательно, для оценки необходимости замены катализатора.

Газоанализатор отбирает пробу из воздуха, выходящего из реактора. Выходной сигнал газоанализатора регистрируется для свежего катализатора и затем сравнивается с величиной сигнала, периодически регистрируемой при последующей работе реактора.

Максимально допустимая величина сигнала газоанализатора при этом определяется заранее путем сопоставлением величины сигнала с результатами хроматографического анализа для предельно допустимого состояния катализатора. По величине отклонения можно судить о состоянии катализатора.

В некоторых случаях целесообразно также подавать на газоанализатор пробу из воздуха, поступающего в реактор. В этом случае дополнительно используется отношение сигналов газоанализатора на входе в реактор и выходе из реактора.

Для проведения этих измерений разработан специальный вариант фотоионизационного газоанализатора, измеряющего суммарную концентрацию многих органических и неорганических веществ. Газоанализатор снабжен системой пробоотбора, а также устройством очистки газового тракта, позволяющими использовать его при высоких концентрациях исходных веществ. Диапазон

СД-5

измерений составляет от единиц до десяти тысяч ppm. Минимальная периодичность измерений – один раз минуту.

Газоанализатор снабжен средствами автоматике, формирующими управляющие воздействия при выходе регистрируемых сигналов за допустимые пределы.

СД-6

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА НА СТЕПЕНЬ ОБРАЗОВАНИЯ N_2O_5 ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЛАБОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

**Ведерникова Т.Ф., Осыченко Л.В., Лепихова И.А.,
Мартовицкая Е.А., Созонтов В.И., Казаков В.В.,
Роменский А.В.**

ЗАО «Северодонецкое объединение Азот», Северодонецк,
93400, Украина, Луганская обл., ул. Пивоварова, 5,
E-mail: ntc@azot.lg.ua

Снижение концентрации оксидов азота в отходящих нитрозных газах производства HNO_3 является актуальной и важной проблемой. В настоящее время содержание N_2O в атмосфере составляет $0,6 \text{ мг/м}^3$, что на 1-2 порядка выше, чем концентрация NO и NO_2 , и она постоянно возрастает на $0,2-0,3\%$ за год. Из-за относительной инертности время пребывания N_2O в атмосфере составляет 130-170 лет, что создает серьезные проблемы для окружающей среды, так как в стратосфере N_2O катализирует разрушение озона, а в тропосфере создает парниковый эффект.

При конверсии аммиака на платиновом катализаторе N_2O образуется в качестве побочного продукта. Содержание N_2O в промышленных нитрозных газах составляет $0,2-0,4\%$, что соответствует степени превращения NH_3 , равной $4-8\%$. Он не окисляется до высших оксидов азота и, не принимая участия в процессе кислотообразования, выбрасывается в атмосферу. В агрегатах УКЛ при сжигании 100 т аммиака в сутки образуется 1,5 т N_2O , т.е. происходит не только загрязнение окружающей среды, но и снижение производительности установки.

Основное время на образование N_2O оказывает рабочая температура сеток, повышение которой снижает степень его получения. Сокращение образования N_2O достигается также путем гомогенизации температурного поля в каталитическом блоке.

Обследование работы промышленных агрегатов УКЛ-7 на платиновых сетках различных видов показало, что количество N_2O в неочищенном хвостовом газе при конверсии аммиака на катализаторе, имеющем состав $92,5\% Pt + 4,0\% Pd + 3,5\% Rh$. Активность и избирательность катализатора зависит, главным образом, от энергии связи поверхностного кислорода и меняется при переходе от одного металла к другому. При температурах,

благоприятных для образования NO , активность Pt повышает активность Pd и Rh .

N_2 и N_2O являются продуктами слабого окисления, а NO – продуктом глубокого окисления. Повышение температуры процесса увеличивает степень образования NO и, соответственно, снижает выход N_2 и N_2O . Так, например, при температуре $883^\circ C$ среднее содержание N_2O в неочищенном хвостовом газе составило 916 мг/м^3 , а при $899^\circ C$ – 632 мг/м^3 .

Замена высокотемпературной очистки хвостовых газов производства слабой азотной кислоты на низкотемпературную, позволившая снизить количество потребляемого природного газа на $30 \text{ м}^3/\text{т } HNO_3$ и количество выбрасываемых в атмосферу NO (с ~ 200 до $\sim 50 \text{ мг/м}^3$) и CO (с ~ 200 до $\sim 50 \text{ мг/м}^3$), привела к увеличению выброса N_2O с менее, чем 157 мг/м^3 до $400\text{--}450 \text{ мг/м}^3$.

СД-7

ВАНАДИЙ-ТИТАНОВЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Волков В.Л., Андрейков Е.И.*, Гаврилов В.Ю.,
Каичев В.В.**, Бухтияров В.И.****

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91, volkov@ihim.uran.ru*

**Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург,
ул. С. Ковалевской, 20, cc@ios.uran.ru*

***Институт катализа СО РАН, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5,
gavrilov@catalysis.ru*

Ванадий-титановые оксидные катализаторы эффективны в процессах защиты окружающей среды при обезвреживании газовых выбросов, содержащих оксиды азота и хлорорганические соединения [1,2]. Формирование реальной структуры ванадий-титановых катализаторов, определяющей их каталитические свойства, в значительной степени зависит от методов синтеза [3]. Настоящее сообщение посвящено исследованию физико-химических и каталитических свойств ванадий-титановых катализаторов полученных золь-гель методом в реакции окисления хлорбензола, при концентрации в воздухе 9000 ppm и скорости потока 20000 ч⁻¹.

Катализаторы с соотношением V:Ti = 0,25:10-1,0:10 получены смешением гидроксида титана, осажденного аммиаком из водного раствора TiOSO₄, с V₂O₅ в перексиде водорода, с последующим выдерживанием суспензии при 60 °С 2 ч, фильтрованием, сушкой и прокаливанием на воздухе при 450 °С 10 ч.

По данным рентгенофазового анализа все образцы независимо от содержания ванадия представляют собой анатаз. Измерение параметров решетки показало, что структура анатаза искажена, что обусловлено стабилизацией ионов ванадия в решетке TiO₂. Основные текстурные параметры катализаторов и данные РФЭС приведены в таблице.

Катализатор	S _{БЭТ} , м ² /г	V _S , см ³ /г	D, нм	V, вес. %	[V]/[Ti]	[O]/[V+Ti]
V:Ti=0.25:10	159	0.447	7.4	2.59	0.10	2.56
V:Ti=0.5:10	152	0.449	9.2	5.05	0.16	2.49
V:Ti=1:10	131	0.417	11.8	9.60	0.30	2.50

(S_{БЭТ} – удельная поверхность, V_S – объем мезопор, D – преобладающий размер пор)

Видно, что с увеличением содержания ванадия удельная поверхность и объем мезопор снижаются, а размер пор растет. По данным РФЭС при всех концентрациях ванадия приповерхностный слой по сравнению с объемом обогащен ванадием. При содержании $V:Ti = 0.5:10$ и ниже ванадий в основном находится в состоянии окисления V^{4+} , при увеличении концентрации регистрируется заметное содержание V^{5+} .

В реакции окисления C_6H_5Cl катализатор с соотношением $V:Ti=1:10$ характеризуется высокой активностью: полное превращение хлорбензола регистрируется уже при температуре $320\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.). В случае реальных газовых выбросов, содержащих более низкие концентрации C_6H_5Cl (900 ppm), полное их окисление происходит при температуре $300\text{ }^\circ\text{C}$. Видно, что катализатор, полученный пропиткой анатаза раствором соли ванадия характеризуется более низкой активностью (кривая 2).

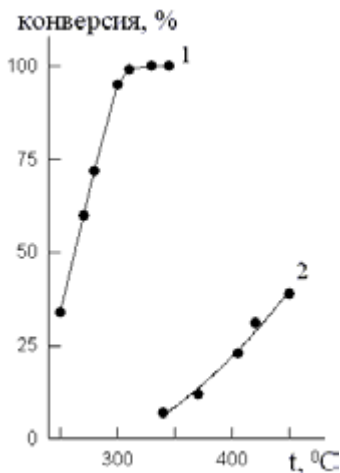


Рис. Зависимость конверсии хлорбензола от температуры для катализаторов $V:Ti=1:10$, полученных золь-гель методом (1) и нанесением V_2O_5 на TiO_2 (2).

Методом ИК-спектроскопии в образце $V:Ti = 1:10$ в области 1072 см^{-1} регистрируется полоса поглощения, которая согласно [4,5] может быть отнесена к валентным колебаниям терминальной связи $V=O$, в то время как в нанесенных катализаторах, представляющих собой комплексы ванадия на поверхности анатаза, эта полоса регистрируется в области 1023 см^{-1} . Такое смещение обусловлено упрочнением терминальной $V=O$ связи в результате стабилизации ионов ванадия в решетке анатаза, что одновременно приводит к ослаблению мостиковой связи $V-O-V(Ti)$, которая является наиболее активной в процессах окисления [4,5]. Эти результаты свидетельствуют о различном структурном положении атомов ванадия в катализаторах, приготовленных золь-гель методом, и в образцах, полученных пропиткой, и представляющих собой комплексы ванадия на поверхности анатаза.

Следовательно, можно полагать, что высокая каталитическая активность представленных $V-Ti-O$ образцов определяется ослаблением мостиковой связи $V-O-V(Ti)$, а также благоприятными

СД-7

параметрами пористой структуры, что достигается получением катализаторов золь-гель методом.

Работа выполнена в рамках интеграционного проекта УрО, СО и ДВО РАН.

Литература

1. B. Grzybowska-Swierkosz. *Appl. Catal., A: Gen.* 157 (1997) 263.
2. S. Krishnamoorthy, J.P. Baker, M.D. Amiridis. *Catal. Today*, 40 (1998) 39.
3. C.B. Rodella, V.R. Masteralo. *J. Phys. Chem. Solids*, 64 (2003) 833.
4. I.E. Wachs. *Catal.Today*, 27 (1996) 437.
5. G.N. Kryukova., G.A. Zenkovets, G. Mestl, R. Schlögl. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 80 (2003) 161.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОМ СВС НОСИТЕЛЕ

Галанов С.И., Сидорова О.И., Максимов Ю.М.*,
Кирдяшкин А.И.*, Гуцин А.Н.*

*Томский государственный университет, Томск, пр. Ленина, 36
E-mail: galanov@xf.tsu.ru*

**Томский научный центр СО РАН, Томск, пр. Академический, 10/3
E-mail: maks@fisman.tomsk.ru*

Металлокерамические носители для катализаторов глубокого окисления углеводородов (сжигания) привлекательны следующим: теплопроводностью средней между металлическими и керамическими (оксидными); они обладают меньшей теплорассеивающей способностью, чем металлические блоки, и в то же время, в отличие от керамических носителей, позволяют избежать локальных перегревов каталитического блока, приводящих к спеканию каналов, или термическому разрушению и агрегации активной фазы. Эти свойства можно регулировать в достаточно широких пределах в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), варьируя металлическую и оксидную составляющую в носителе [1]. В процессе СВС можно в достаточно широком интервале изменять пористость носителя (т.е. гидродинамическое сопротивление получаемого каталитического блока), его плотность и механические свойства, а так же изготовлять блоки различной геометрической формы. Немаловажное значение имеет факт электропроводности металлокерамических носителей, что позволяет произвести предварительный разогрев каталитических блоков электрическим током до начала «зажигания» экзотермической реакции окисления. В связи с этим каталитические блоки, изготовленные на основе металлокерамических носителей, весьма перспективны для тепловых каталитических конвекторов, каталитических дожигателей газов промышленных производств.

Существует несколько вариантов приготовления каталитических блоков:

1. внесение активного компонента в структуру каталитической насадки в процессе СВС;
2. использование материала насадки (Al_2O_3 , силицидов металлов) как прекурсора при последующем нанесении

СД-8

компонента с образованием активной фазы при взаимодействии материал насадки – вносимый компонент;

3. насадка используется как матрица для нанесения активной каталитической композиции.

На СВС носитель - пористую пластину (открытая пористость 55-60%) из композита: сплав Ti (50-52%), Fe (28-30%), Cu (20-23%) – керамика на основе Al_2O_3 , где суммарная доля металлических фаз составляет 50-60%, наносились методом «температурной градиентной пропитки» перовскиты на основе $LaCoO_3$, модифицированные Ca, Ni, Cu и Mn для образования смешанных структур.

Наиболее активен в реакции окисления бутана и CO оказался образец со сверхстехиометрическим (для структуры перовскита) содержанием Mn. Введение в структуру $La_{0,5}Co_{0,25}Mn_{0,5}O_x$ ионов меди с замещением кобальта позволяет получить более активную композицию для окисления углеводородов, так для катализатора с нанесенным активным компонентом с брутто формулой $La_{0,5}Co_{0,1}Cu_{0,4}Mn_{0,6}O_x$ конверсия C_4H_{10} при $300^\circ C$ составляла 100%. Но при эксплуатации в стехиометрических углеводород-воздушных смесях (не содержащих избытка кислорода), происходит восстановление меди, с потерей активности катализатора. Эти системы можно использовать для окисления вентиляционных газов промышленных производств, содержащих большой избыток кислорода. Для каталитических процессов, где коэффициент избытка кислорода $\alpha=1,0-1,1$ и температуры 600 - 800 °C, La-Co-Mn – системы более перспективны.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ № 05-03-98000.

Литература

1. Кирдяшкин А.И., Юсупов Р.А., Максимов Ю.М., Китлер В.Д. // Физика горения и взрыва, 2002, т. 38, № 5, С. 85-89.

ДИОКСИД ТИТАНА С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ И СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Герасимова Л.Г., Пак А.А., Маслова М.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и
минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН,
Апатиты, Мурманская обл.,
E-mail: office@chemy.kolasc.net.ru*

Диоксид титана относится к крупнотоннажным химическим продуктам. Его мировое производство приближается к 5 млн.т в год. Причём в России диоксид титана практически не производится. Основное количество диоксида титана используется в производстве лакокрасочных материалов, бумаги, пластмасс и др.

Современные научные изыскания в области получения диоксида титана направлены на повышение его технических характеристик – атмосферо-свето-термостойкости, стойкости к флокуляции. Эти свойства приобретаются в процессе дезактивации наночастиц диоксида титана путем обработки их поверхности различными модификаторами, выбор которых осуществляется в зависимости от области дальнейшего использования конечного продукта.

Авторы показали, что диоксид титана с повышенной фотохимической активностью (необработанный TiO_2), можно использовать в качестве эффективного наполнителя при изготовлении дорожных покрытий (асфальт) и в производстве строительных изделий (кирпич, блоки). Необработанные частицы диоксида титана под воздействием солнечного света вступают в химическую реакцию, вследствие чего образуются свободные радикалы OH^* и H_2O^* (см. схему), которые переводят продукты неполного сгорания бензина в CO_2 и воду, оксиды азота и серы - в твёрдые соли (за счет присутствия в изделиях свободного CaO).

Исследован процесс получения активного диоксида титана из концентрата, содержащего минерал титанит (CaSiTiO_5), – техногенного отхода обогащения апатито-нефелиновых руд и разработана технология, включающая следующие переделы:

- серноокислотное разложение концентрата с переводом титана(IV) в серноокислотную жидкую фазу;
- отделение жидкой фазы от осадка фильтрованием;
- термический гидролиз фильтрата с выделением титана(IV) в виде гидроксида титана;

СД-9

- промывка гидроксида титана;
- прокаливание гидроксида титана с получением диоксида титана.

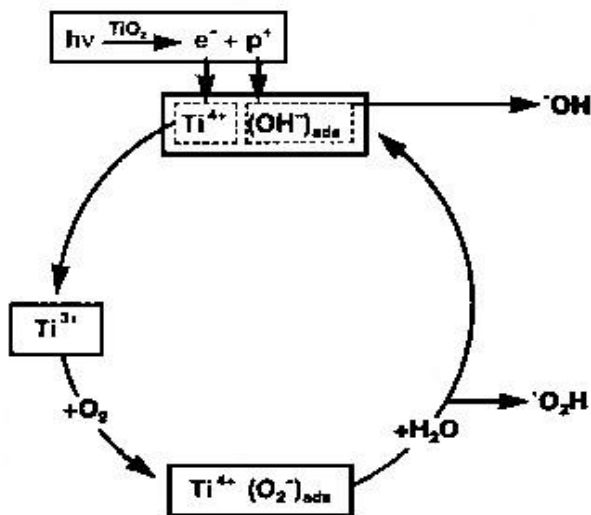


Схема фотохимической активации диоксида титана

Поскольку при получении фотокаталитического диоксида титана из технологической схемы исключается передел поверхностной обработки, который в себестоимости продукта составляет примерно 20%, то стоимость конечного продукта снижается.

Помимо того, что диоксид титана в составе дорожных покрытий и строительных изделий выполняет декоративные функции, его присутствие позволяет очищать воздушную среду наиболее загруженных автомагистралей от токсичных веществ.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА

Голосман Е.З., Платонов О.И.*, Егоров М.А.**,
Сауль О.П.***, Моисеев М.М.****

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности
(ОАО НИАП), Тульская область, Новомосковск, ул. Кирова, 11,
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

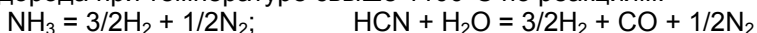
*ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург,
E-mail: OIPla@nikel.spb.su

**Магнитогорский металлургический комбинат, ЦЛК,
ул. Кирова 93, Магнитогорск, Челябинской области, 455002

***Восточный углехимический институт (ВУХИН),
ул. 8 марта, 14, Екатеринбург, 620219

****Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева,
Тульская область, Новомосковск, ул. Дружбы, 8,
E-mail: mm17@rambler.ru

Последнее время всё большее распространение получает очистка коксового газа по методу «Карл Штиль» [1], основанному на каталитическом разложении аммиака с очисткой от цианистого водорода при температуре свыше 1100°C по реакциям:



Чтобы предотвратить переокисление аммиака и сероводорода, присутствующего в коксовом газе, процесс разложения аммиака ведут в восстановительной среде, которая создаётся за счёт субстехиометрического сжигания топлива (например, коксового газа).

Практика переработки с 1999 г. аммиачных паров в цехе очистки коксового газа Магнитогорского металлургического комбината (ММК) по [1] выявила некоторые (непринципиальные) трудности и недоработки проекта, которые были преодолены в процессе освоения этой технологии. Контроль промышленного процесса из отношения измеренной концентраций аммиака на выходе к исходной: $[\text{NH}_3]/[\text{NH}_3]_0$, – показывает увеличение проскока аммиака, свидетельствующее о снижении активности никельсодержащего катализатора G1-11 BASF в процессе эксплуатации. При этом активность катализатора А, оцениваемая при времени контакта τ и константе скорости процесса К безразмерным комплексом: $A \equiv K\tau \approx -\ln([\text{NH}_3]/[\text{NH}_3]_0)$ от исходного значения $A_0 \approx 8,8$ за 7,3 лет снизилось до $A_0 \approx 3,3$.

СД-10

Термодинамический анализ показывает, что снижение температуры процесса, даже при использовании высокоактивного катализатора, не обеспечит эффективного разложения коксохимического аммиака. Ещё большее значение имеет отравление катализатора сероводородом, присутствующем в коксовом газе, усугубляемое снижением температуры.

С целью подбора отечественных катализаторов для процесса разложения коксохимического аммиака была исследована серия катализаторов КДА, разработанных в ОАО НИАП [2]. Всего было разработано 12 марок промышленных катализаторов этой серии. В настоящее время наиболее широко в промышленности для получения защитных атмосфер, восстановительного газа и для процессов очистки используются катализаторы КДА-10А (в форме таблеток – 6×4 мм и колец – 15×15 мм) и КДА-18А (в форме колец – 15×15 мм). Испытание катализаторов в процессе разложения аммиака проводилось в присутствии сероводорода и водяных паров при температурах 1100-1200 °С. Наиболее высокую активность и стабильность показал катализатор КДА-18А. Промышленная технология производства этого катализатора отработана катализаторным производством НИАП. Этот катализатор по активности, механической прочности и термостабильности не уступает катализатору G1-11 фирмы BASF. В настоящее время начаты испытания новых модификаций катализаторов КДА, и в том числе на семидырчатом термостойком носителе. В состав катализаторов вводились различные активные компоненты (никель, медь, лантан). Все испытанные образцы обладают высокой активностью в процессе крекинга аммиака. Проводятся также испытания этих катализаторов при разложении аммиака в условиях близких к реальным в процессе очистки коксового газа. Результаты этих испытаний позволят выбрать катализатор диссоциации аммиака нового поколения.

Для промышленной реализации разработана конструкция высокотемпературного каталитического реактора с пониженным газодинамическим сопротивлением, позволяющая использовать катализаторы КДА-18 в технологии разложения аммиака.

Литература

1. Svoboda K.P., Diemer P.E., Iron and Steel Engineer. 1990, **12**, 42
2. Сауль О.П., Платонов О.И., Голосман Е.З. и др. Оценка стабильности катализатора разложения аммиака G1-11 (BASF) в условиях коксохимического производства и подбор отечественных катализаторов для этого процесса. / Катализ в промышленности. 2006г. №2. С. 34-39.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА (VI) ПРИ ОЧИСТКЕ МОДЕЛЬНОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ

Гошу Й.В., Катиба О.П., Костров В.В., Царёв Ю.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра Промышленной экологии, Иваново, Россия, E-mail: yilwass@yahoo.com

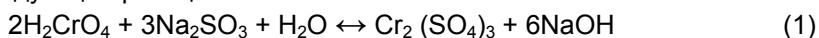
Высокотоксичные соединения шестивалентного хрома содержатся в разбавленной серной кислоте образовавшейся в процессе хромирования, при химической обработке поверхностей стальных изделий (травление, пассивирование) и при проведении других технологических процессов. Так в составе сточных вод цехов гальванического покрытия обычно содержатся ионы Cr(VI) в пределах 25-300 мг/л. Шестивалентный хром токсичен для животных и человека и также признан как канцероген.

В нашей работе была исследована модельная сточная вода, приготовленная на основе реактива CrO₃ с концентрацией Cr (VI) 100 мг/л Cr(VI). В качестве восстановителя использовали 5% раствор сульфита натрия (Na₂SO₃). Процесс восстановления проводили без и в присутствии разбавленных растворов H₂SO₄.

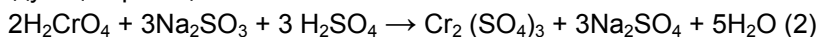
Начальная рН модельной сточной воды составляла 3,5-3,6 и не поддерживалась с помощью буферных растворов. Для определения содержания хрома в модельной сточной воде использовали фотометрическое определение Cr(III) и Cr(VI) при их совместном присутствии в растворе. Все кинетические эксперименты были выполнены на спектрофотометре Spekol-211 при λ = 320 нм, ширине щели 15 и коэффициенте усиления 200 в ультрафиолетовой области (молярный коэффициент ε = 1500).

Опыты по изучению процесса восстановления проводили в термостате марки УТУ-4, обеспечивающем точность измерения температуры ±0.5 °С, при температурах 20, 40, 60 и 80 °С. Для измерения рН модельных растворов использовали ионметр И-130.

Процесс восстановления в нейтральной среде протекает по следующей реакции:



Процесс восстановления в кислой среде протекает по следующей реакции:



СД-11

Отмечено, что в ходе процесса восстановления в нейтральной среде увеличивается рН модельной сточной воды до 4,1-8,3, что согласуется с уравнением 1. Восстановление хрома (VI) в присутствии серной кислоты происходит почти мгновенно при 20°C. Из экспериментальных данных можно заключить, что при увеличении добавки H_2SO_4 более стехиометрического степень восстановления хрома не увеличивается.

На основании анализа экспериментальных данных можно отметить, что с увеличением соотношения $Na_2SO_3 : H_2SO_4$ от 1,0 до 3,0 степень восстановления Cr^{+6} до Cr^{+3} достигает 46,2% и 100% соответственно. Изменение соотношения $Cr^{+6} : H_2SO_4$ увеличивает степень восстановления Cr^{+6} на 5%. В отличие от проведения процесса восстановления $Cr(VI)$ в нейтральной среде в присутствии серной кислоты максимум степени восстановления $Cr(VI)$ до $Cr(III)$ не наблюдается.

Для модельной сточной воды, приготовленной на основе хромового ангидрида (VI), можно заключить, что температура практически не влияет на процесс восстановления хрома (VI) до хрома (III).

В модельной сточной воде, имеющей рН близкий к нейтральному, степень восстановления хрома (VI) до хрома (III) составляет от 38 до 60 %%. Это приемлемо для сточных вод, концентрация хрома (VI) в которых невелика и данные степени очистки достаточны для последующего сброса сточной воды в водоем.

В условиях нейтральной среды для модельной сточной воды при добавлении к ней сульфита натрия образуется неравновесная система, которая достигает равновесия после 15-30 минут, что выявили кинетические исследования.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Субботин Я.А., Гошу Й.В., Царёв Ю.В., Костров В.В.

ГОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7, e-mail: tsarev@isuct.ru

Инфракрасная спектроскопия используется в различных областях науки. ИК-спектроскопия – это удобный метод решения таких задач, как, например, определение качества парафина, смолы, полимера, эмульгатора в эмульсии для полировки.

В нашей работе была использована ИК-спектроскопия для исследования осадков, полученных в результате восстановления хрома (VI) сульфитом натрия. Восстановление производилось на примере модельных растворов соответствующих солей шестивалентного хрома ($K_2Cr_2O_7$, H_2CrO_4 , $Na_2Cr_2O_4$, $(NH_4)_2Cr_2O_7$). Реакции протекали в присутствии добавок солей металлов $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_2(NO_3)_3$ и $FeCl_3$, выступающих в роли катализаторов. Опыты по изучению процесса восстановления проводили в термостате марки УТУ–4, обеспечивающем точность измерения температуры ± 0.5 °С, при температуре 80 °С. В наших исследованиях получались осадки зеленоватой окраски, что указывало на возможное присутствие Cr^{3+} .

Подготовка образца осуществляется методом прессования таблеток КВг. Он заключается в тщательном перемешивании тонкоизмельченного образца с порошком КВг с последующим прессованием смеси в пресс-форме, в результате чего получается прозрачная или полупрозрачная таблетка. Наилучшие результаты достигаются при откачке пресс-формы, что позволяет избавиться от включений воздуха в таблетки, и при тщательном растирании одного образца с порошком КВг. Для измерения полосы поглощения использовали ИК-Фурье спектрометр AVATAR E.S.P. 360 FT-IR.

На рисунке 1 представлено ИК-спектры осадка, полученного при восстановлении модельного раствора $K_2Cr_2O_7$ сульфитом натрия в присутствии катализатора $Cu(NO_3)_2$. Спектр, имеет отчетливые полосы поглощения на частотах $\nu_1=3450\text{см}^{-1}$ $\nu_2=1633\text{см}^{-1}$ $\nu_3=1384\text{см}^{-1}$ $\nu_4=1111\text{см}^{-1}$ $\nu_5=614\text{см}^{-1}$ $\nu_6=524\text{см}^{-1}$. При сравнении данного спектра со спектрами стандартных образцов, можно сделать заключение, что в состав осадка входит $Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$. Это подтверждается, прежде всего, совпадением частот поглощения

СД-12

$\nu_1=3442\text{см}^{-1}$ $\nu_2=1616\text{см}^{-1}$ $\nu_4=1064\text{см}^{-1}$ $\nu_5=640\text{см}^{-1}$, а также идентичностью спектров и на основании предыстории исследуемого вещества (восстановление хрома до трехвалентного состояния).

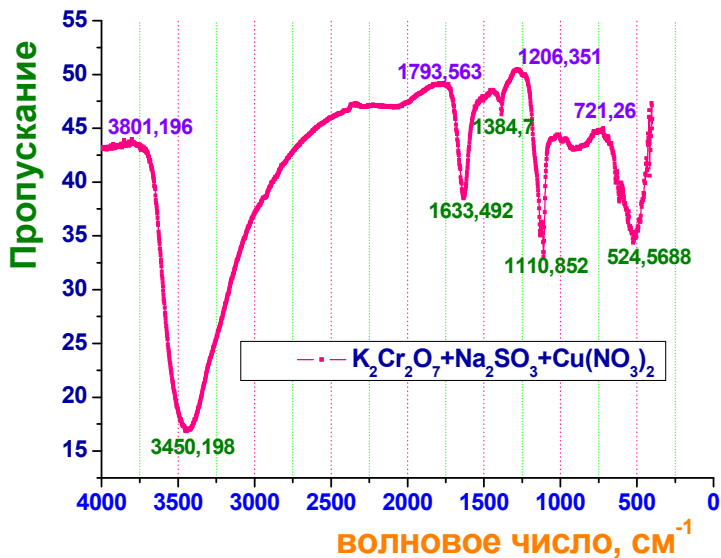


Рис. 1. ИК-спектр осадка, полученного при восстановлении модельного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ сульфитом натрия в присутствии катализатора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Таким образом, в ходе анализа спектров исследуемых осадков были идентифицированы следующие вещества: гидратированный оксид хрома (III) и сульфат-ионы. Нами не были обнаружены в осадках соединения меди, так как добавки ее соединений присутствовали в исследованных модельных растворах в микроколичествах.

СОРБЦИЯ СТРОНЦИЯ-90 ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ВОЛОКНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ

Грачек В.И., Шункевич А.А.

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Минск, ул. Сурганова, 13, Grachek@ifoch.bas-net.by*

Сточные воды представляют собой сложные многокомпонентные образования, загрязненные органическими и неорганическими веществами, которые могут находиться в растворенном, коллоидном и дисперсном состоянии. В населенных пунктах, особенно расположенных на загрязненных после Чернобыльской аварии территориях, сточные воды могут быть носителями радионуклидов, в частности Sr^{90} , и вызывать повторное загрязнение окружающей среды. Концентрация Sr^{90} в сточных водах невысока и для измерения объемной активности необходимо провести концентрирование радионуклидов.

В Институте физико-органической НАН Беларуси разработаны волокнистые ионообменные сорбенты марки ФИБАН в виде штапельных волокон и нетканых полотен, которые можно использовать для концентрирования Sr^{90} из сточных вод. Исследование сорбции стронция проводили на сильнокислотном катионите ФИБАН К-1 со статической обменной емкостью (СОЕ) волокна в H^+ – форме 3,0 мг-экв/г и хелатном ионите ФИБАН Х-1, содержащим иминодиацетатные группы, с СОЕ в H^+ – форме 4,5 мг-экв/г. Для исследования сорбции Sr^{90} волокнистыми материалами использовали рабочие растворы, приготовленные на сточной воде из разбавленных образцовых растворов Sr^{90} . Объемную активность рабочего раствора определяли радиометрически на β -, γ -радиометре EL-1311 (АТОМТЕХ). Сточную воду привозили из разных населенных пунктов наиболее пострадавших от аварии ЧАЭС: Ветки, Брагина, Наровли, а также, для сравнения – промышленного г. Витебска. Сточные воды, привезенные из разных мест, имели различный ионный состав.

Сорбцию проводили в динамических условиях пропусканием 1,5 л рабочего раствора сточной воды с объемной активностью 3300 Бк/л через колонки диаметром 25 мм, со слоем ионита (~ 3г) высотой 30 мм и объемной плотностью 0,14 – 0,18 г/см³. Исследование зависимости степени сорбции стронция от скорости пропускания воды (рН 4,7) позволило определить оптимальную скорость (8 см/мин), при которой сорбенты практически полностью извлекают стронций из воды. Увеличение скорости приводит к

СД-13

появлению радионуклида в воде, пропущенной через колонку, содержащую волокно ФИБАН К-1. Катионит ФИБАН Х-1, благодаря способности образовывать комплексы с металлами и более высокому значению COE , полностью сорбирует Sr^{90} и при больших скоростях.

Десорбцию стронция проводили растворами соляной кислоты различной концентрации (1 – 6 моль/л), которые пропускали через колонки, содержащие сорбенты с радиоактивным стронцием. Полученные данные показали, что для полной десорбции радиоактивного стронция с 3 г сорбентов достаточно пропустить водный раствор HCl концентрации 2 моль/л. Сорбенты после десорбции не теряют свои сорбционные и механические свойства и могут быть использованы, как минимум, еще в десяти циклах сорбции-десорбции.

Проведено исследование зависимости степени сорбции Sr^{90} волокнистыми ионитами ФИБАН от pH сточной воды. Данные показывают, что волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 полностью сорбирует стронций в кислой среде, хелатный волокнистый катионит показывает хорошие сорбционные свойства при pH 5 – 9, а в кислой среде сорбирует хуже. Невысокая степень извлечения радиоактивного стронция ФИБАН Х-1 в кислой среде объясняется высоким сродством хелатного катионита к протонам, т.е. в кислой среде происходит переход ионита в водородную форму, что и сказывается на сорбционной активности. Работа на реальной сточной воде позволила избежать погрешностей, связанных с возможным различием форм нахождения радиоактивного стронция в модельной пробе и в сточной воде.

Установлено, что более эффективным материалом для сорбции стронция в нейтральной среде является волокнистый хелатный катионит ФИБАН Х-1, а для сорбции в кислой среде – сильнокислотный катионит ФИБАН К-1.

Проведенные исследования показали, что волокнистые материалы обладают высокой сорбционной эффективностью, хорошими кинетическими свойствами и удобной формой для извлечения стронция. Поэтому материалы перспективны для концентрирования радиоактивного стронция из различных по составу природных и сточных вод.

МЯГКИЙ РЕЖИМ ПРОПИТКИ СОТОВОЙ КЕРАМИКИ В ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕННЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Денисов А.А., Макаренко В.А., Мигалин С.В., Шамрай А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев. E-mail: ecoig@ukr.net

Нами предлагается новый метод пропитки блочного носителя сотовой структуры (БНСС) в мягком (щадящем) режиме, т.е. когда пропитка осуществляется при частичном погружении носителя (до 5-7 % его высоты) в индивидуальную емкость, а количество раствора (норма раствора) не превышает 30 % объема сотового носителя. Такой режим пропитки получил название краткосрочный (время поглощения 70-80% объема раствора всего 1-1,5 мин.). Метод позволяет полностью использовать объем пропиточного раствора, сократить время полной пропитки и создать благоприятные условия для регулирования состава сотового катализатора по его высоте. Для реальных солевых растворов кинематическая вязкость увеличивается с ростом концентрации и уменьшается с увеличением его температуры, что создает благоприятные условия для выбора оптимальных параметров при пропитке БНСС.

Дальнейшим подтверждением этого постулата являются результаты серии экспериментов по пропитки одинаковых образцов БНСС растворами равной вязкости, но различного состава (рис.1). Условия экспериментов: норма раствора $m=0,18$. Экспериментальные точки отвечают таким парам растворов: 1 - вода с 10 % об. этил. спирта и раствор $Zr(NO_3)_4$ (концентрация раствора- $C_0=97$ г/л) с вязкостью 1,32 сСт; 2 - вода с 20% об. спирта и раствор $Al(NO_3)_3$ ($C_0=62$ г/л) с вязкостью 1,73 сСт, которые для каждой пары растворов группируются около общей для них кривой, что позволяет сделать практический вывод об аналогии процесса пропитки БНСС в таких условиях.

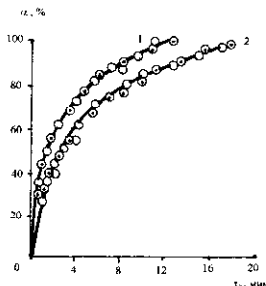


Рис. 1

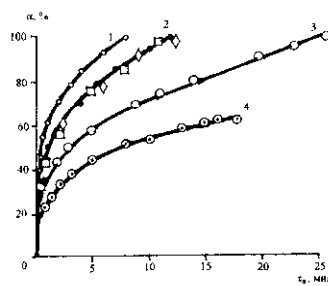


Рис. 2

СД-14

Вышеуказанное свойство получило название **кинематическое сродство**, которое характеризует первостепенную важность кинематической вязкости пропиточного

раствора и открывает широкие возможности маневра при исследовании процесса пропитки БНСС реальными солевыми растворами. Можно проводить опыты на модельных растворах не прибегая к прямым экспериментам с реальным раствором. Это позволяет существенно сократить круг поиска условий пропитки и достоверно установить начальные условия пропитки: состав и количество раствора, его концентрацию и вязкость, а также возможную степень использования пропиточного раствора и его каталитического потенциала.

Изложенное выше свойство подтверждается опытами с участием трех различных растворов с близкими значениями кинематической вязкости (рис.2), где представлены диаграммы пропитки этого же носителя, но высотой 86 мм и при $m=0,13$, т.е. на нижней границе количества пропиточного раствора. Составы растворов для кривых: 1 - вода; 2 - $Zr(NO_3)_4$ ($C_0=68$ г/л), стандартная смесь нитратов РЗЭ с разбавлением водой ($C_0=72$ г/л), вода с 20 % об. этилового спирта; 3 - стандартная смесь нитратов РЗЭ с разбавлением водой ($C_0=180$ г/л); 4 - исходная стандартная смесь нитратов РЗЭ без разбавления ($C_0=360$ г/л) - $\nu=3,78$ сСт. Для всех трех растворов, отвечающих кривой 2 кинематическая вязкость составляет - $\nu=1,7-1,8$ сСт.

Опираясь на важное свойство кинематического сродства пропиточных растворов, можно экономно и качественно определить оптимальные условия пропитки БНСС в ресурсосберегающей технологии нанесенных катализаторов по методу краткосрочной пропитки. Для катализаторов экологического назначения, содержащих в своем составе микродобавки соединений благородных металлов, пропитка имеет достаточно контролируемый характер, что позволяет прогнозировать состав катализатора по высоте блочного носителя. [2].

Литература

1. Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А. и др. Пропитка как способ регулирования количества активатора по высоте блочного керамического катализатора. Сообщения 1-3. // Экотехнологии и ресурсосбережение.- 1996. № 3. - С.36-44; № 4.- С. 29-36; № 5-6.-С. 55-61.
2. Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А. Керамические блочные носители и катализаторы сотовой структуры экологического назначения. Обзор // Экотехнологии и ресурсосбережения.- 1997.- № 1.- С.24-31.

МНОГОВАРИАНТНОСТЬ УСЛОВИЙ ПРОПИТКИ СОТОВОЙ КЕРАМИКИ В ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕННЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Денисов А.А., Макаренко В.А., Мигалин С.В., Шамрай А.А.

Институт газа НАН Украины, Киев. E-mail: ecoig@ukr.net

Объектом исследований является керамический блочный носитель сотовой структуры (БНСС), к которому применимы как традиционные методы пропитки, так и нестандартные, при которых сотовый носитель практически лишен недостатков традиционных носителей (варианты в нижней части схемы).



Краткосрочная пропитка. На практике реализуется путем погружения сотового носителя в вертикальном положении в пропиточный раствор, когда объем (норма раствора – m) составляет 18-30 % объема носителя, а глубина погружения его в раствор не превышает 5-7 % высоты носителя [1]. Для керамического носителя с малыми ячейками сот (1,2-2,1 мм) характерно явление временной аккумуляции части пропиточного раствора в нижней части сотового носителя на начальном скоротечном этапе процесса пропитки; на втором более медленном этапе эта часть раствора постепенно расходуется для пропитки верхних участков носителя, что может привести к неравномерному распределению активных компонентов (оксидов) по высоте сотового носителя [1].

Комбинированная пропитка. Этот вариант пропитки БНСС реализуется в естественных условиях, когда объема первичного

СД-15

пропиточного раствора явно недостаточно для полной пропитки носителя ($m < 0,15$) или процесс пропитки прерывается искусственно в нужный момент времени. В последнем случае этот момент соответствовал 45-55 % степени пропитки объема (или высоты) носителя первичным раствором – это вариант полупропитки (объема или высоты носителя), а эта точка является отправным моментом начала допропитки. Тогда частично пропитанный носитель переносится в другую индивидуальную емкость, а в качестве раствора допропитки используется вода, кинематическая вязкость которой всегда меньше вязкости реального солевого раствора. Дополнительная пропитка стимулирует процесс первичной пропитки и перемещает часть раствора соли в верхние участки носителя, что создает благоприятные условия для неравномерного распределения оксида металла катализатора по высоте.

Метод полного погружения. Для сопоставления качества пропитки сотового носителя реальным раствором соли проведены специальные эксперименты по пропитке блочного носителя в режиме полного погружения и по методике краткосрочной пропитки. Установлено, что степень использования объема первичного раствора составляет не менее 92-93 % при краткосрочной пропитке против 12-13 % по методу полного погружения. Пропитка по краткосрочному варианту существенно экономит активные компоненты (соединения благородных металлов) [1].

Предварительное смачивание керамики. Предварительное смачивание водой верхней части блока керамики влечет за собой активное перемещение части раствора и концентрирование его в верхней части за счет резкого уменьшения вязкости раствора в этой части БНСС.

Множественная пропитка. В технологии нанесенных катализаторов возможна ситуация, когда количества активного компонента, наносимого на носитель, недостаточно для получения катализатора заданного состава. Вариант множественной пропитки вполне приемлем для пропиточных растворов низкой концентрации, но не подходит для растворов высокой концентрации. Причиной этого является последовательное закупоривание части каналов – микропор структуры материала БНСС оксидами металлов.

Пролонгированная пропитка. Этот прием реализуется путем продолжения (пролонгации) времени контакта носителя с раствором даже после полного смачивания (пропитки) всего объема БНСС. После заполнения раствором всего объема пористой структуры материала керамики происходит медленное и

позапное удаление влаги из верхнего участка каналов сот и наружного слоя керамики, что позволяет получать неравномерное распределение оксидов металлов на носителе, не прибегая к процедуре дополнительной пропитки.

Конкурирующая пропитка. Это искусственный экспериментальный (но вполне возможный и технологический) прием применяется к БНСС, когда первичная пропитка нескольких блоков с различными ячейками (1,2-4,5 мм) происходит в общей емкости. Такой прием может быть использован на практике для достижения пропитки 1/2 объема носителя с последующим проведением операции допропитки.

Литература

1. Денисов А.А., Макаренко В.А., Шамрай А.А. и др. Пропитка как способ регулирования количества активатора по высоте блочного керамического катализатора. Сообщения 1-3. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -1996. № 3. -С.36-44; №4. -С.29-36; №5-6. -С. 55-61.

СД-16

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА ОКИСЛЕНИЕ СО ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

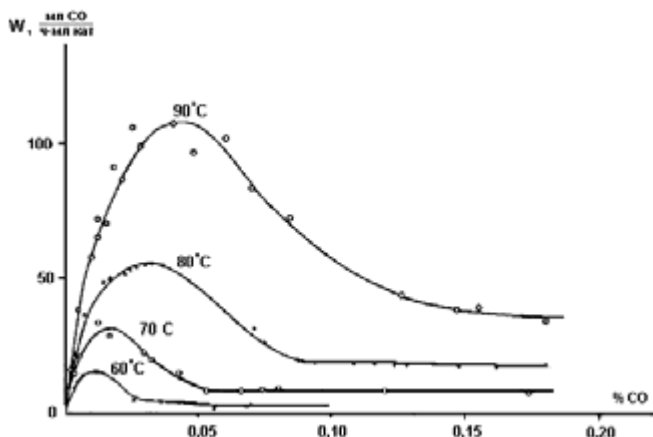
Дзисяк А.П., Глазунова Л.Д., Долынина Г.В.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, Москва, 105064, ул. Воронцово поле, д. 10, son@cc.nifhi.ac.ru

Задачей настоящего исследования явилось изучение влияния паров воды на скорость окисления СО при низких температурах на катализаторе, представляющем собой палладий, нанесенный на гранулы γ -оксида алюминия (размер гранул – 2-3 мм, насыпная плотность $0,56 \text{ г/см}^3$, удельная поверхность $270 \text{ м}^2/\text{г}$), с содержанием активного компонента 5 г/л.

Скорость окисления СО изучалась проточно-циркуляционным методом в безградиентных условиях в интервале температур 15-90°C и интервале концентраций СО 0,001-0,2 об.% при общем давлении газовой смеси 1 атм.

Изучена зависимость скорости реакции от концентрации СО на сухом газе (концентрация O_2 – 0,21 об.%). Показано, что в интервале температур 60-90°C полученная зависимость имеет сложный характер: при малых концентрациях СО скорость растет с ростом концентрации, затем проходит через максимум и после довольно резкого падения выходит на постоянный уровень. При температурах 20-25°C наблюдается только нулевой порядок реакции по СО вплоть до концентрации 0,001 об.%.



При изучении реакции окисления СО в некоторых режимах наблюдались нестационарные явления, в том числе самопроизвольные колебания скорости реакции и гистерезисные явления.

Введение водяного пара в реакционную смесь приводит к заметному увеличению скорости реакции, носящему обратимый характер. Отмечено также, что при 20°C и относительной влажности в диапазоне значений от 20 до 90% скорость реакции возрастает в 2-3 раза по сравнению с сухой реакционной смесью, а порядок реакции по СО остается нулевым. Аналогичная зависимость получена и при 50°C.

Механизм влияния влаги до сих пор не ясен. Однако, из литературных данных известно, что на сухом газе реакция окисления СО протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда, а характер наблюдаемой кинетической кривой соответствует трем областям покрытия поверхности адсорбированным СО: малое, среднее и полное. При полном покрытии преобладает более прочно связанная с поверхностью мостиковая форма адсорбированных молекул СО. Показано, что даже при огромном избытке кислорода в реакционной смеси (10^4 - 10^5) СО вытесняет его с поверхности катализатора, практически блокируя поверхность.. Поэтому, при полном покрытии поверхности СО, возможно селективное его окисление также и в присутствии водорода.

Следует отметить, что в рамках механизма Ленгмюра-Хиншельвуда трудно объяснить устойчивый нулевой порядок реакции по СО в достаточно широком интервале концентраций СО. Можно предположить, что при полном заполнении поверхности мостиковой формой адсорбированного СО на поверхности остаются одиночные центры, пригодные для адсорбции СО в линейной форме. В этом случае процесс будет лимитироваться диссоциативной адсорбцией молекул кислорода. Возможно, водяной пар, препятствуя адсорбции СО в мостиковой форме, способствует увеличению его адсорбции в более активной линейной форме.

Для проверки устойчивости влияния влаги на скорость окисления СО проведены длительные испытания катализатора при 20-25°C на проточной установке при начальной концентрации СО 0.04 % об и содержании водяных паров 50-70%. Катализатор проработал непрерывно около 500 часов. Скорость окисления составляла 2.8-4.6 мл СО/ч мл кат без заметного снижения активности катализатора.

СД-16

Показано, что катализатор 5 г Pd/л кат/ γ -Al₂O может устойчиво и длительное время работать при комнатных температурах в присутствии влаги (до 90%) и может быть использован для очистки газов от СО в замкнутых объемах, для окисления СО в присутствии водорода, а также в аппаратах защиты органов дыхания людей. Особенно эффективно использование катализатора при низких концентрациях СО (порядка 10⁻³ % об).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №05-03-32691а.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

**Дульнев А.В., Голосман Е.З., Козлова И.В.,
Нечуговский А.И., Ткаченко С.Н.***

*ОАО Новомосковский институт азотной промышленности
(НИАП), Новомосковск, Тульская область, Кирова 11.
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru.*

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, ГСП-2, Ленинские горы, E-mail: tcorporation@newmail.ru*

Применение озона в химической, пищевой, оборонной промышленности, для обработки пищевых продуктов и в медицине обусловлено его окислительным, а также дезинфицирующим и бактерицидным свойствами. Наиболее широко озон используется для очистки питьевой воды, сточных вод и газовых выбросов. Однако, озон, попадая в атмосферу, может служить источником атомарного кислорода, он очень токсичен и при высоких концентрациях взрывоопасен, а так же обладает резким раздражающим запахом. Предельно допустимая концентрация выброса (ПДВ) озона, равна $3,3 \text{ мкг/м}^3$ (0,017 ppm), что соответствует всего одной молекуле озона на 60 млн. других частиц.

Внедрение в промышленность цементсодержащих катализаторов разложения озона, марки ГТТ на основе оксидов благородных переходных металлов - марганца, меди и никеля, позволяет решить эту актуальную проблему и значительно улучшить экологическую ситуацию. Данный катализатор был разработан МГУ им. М.В. Ломоносова, НВФ «ТИМИС» и «Новомосковским институтом азотной промышленности» (НИАП). Основные характеристики катализатора ГТТ приведены в таблице.

СД-17

Основные характеристики цементосодержащего катализатора ГТТ

Внешний вид	Гранулы от темно-коричневого до черного цвета
Насыпная плотность, кг/дм ³ , не более	1,3
Механическая прочность, кг/мм Ø гранулы, не менее средняя минимальная	1,1 0,6
Пористость (П), %, не менее	40
Удельная поверхность (S _{уд.}), м ² /г, не менее	100
*Коэффициент разложения озона, γ, в сухом газовом потоке - не менее во влажном газовом потоке- не менее	1,1×10 ⁻⁴ 0,55×10 ⁻⁴

* доля активных соударений молекул O₃ с поверхностью катализатора

Промышленная технология приготовления катализаторов ГТТ освоена катализаторным производством НИАП. Нарботано более десяти тонн ГТТ в форме прессованных таблеток d×h = 6×3 (5×3) мм, в виде формованных таблеток d×h = 5×3 (4×3) мм, а также в виде экструдатов с диаметром 5 мм и длиной от 4 до 15 мм.

Известно, что одним из эффективных путей повышения активности катализаторов является уменьшение размера гранул. Однако, многие каталитические процессы очистки, и особенно очистки вентиляционных выбросов, осуществляются при низких давлениях, поэтому одним из важнейших требований, предъявляемых к катализаторам в промышленности, является обеспечение низкого и стабильного газодинамического сопротивления загрузки. Для определения оптимального размера катализатора ГТТ на пилотной установке была отработана технология приготовления марганецмедьникельцементсодержащих катализаторов с различным диаметром экструдатов (1,5 – 5,0 мм).

Исследование газодинамических характеристик проводили на газодинамическом стенде в испытательных трубах с внутренним диаметром 95 мм и высотой 1600 мм при пропускании через них потока воздуха, расход которого измеряли по перепаду давления на диафрагме.

Полученные данные газодинамических и каталитических испытаний позволили рекомендовать в качестве оптимального размера гранул, с точки зрения соотношения газодинамического

сопротивления и активности, катализатор с диаметром экструдатов 2,0 мм. Катализатор с данной геометрической характеристикой позволяет сочетать высокую активность с достаточно низким гидравлическим сопротивлением.

Для изменения соотношения между активностью и газодинамическим сопротивлением катализаторов была разработана фильера и изготовлена опытно-промышленная партия катализатора ГТТ в форме гранулы с центральным отверстием (\emptyset внешний – 5 мм, \emptyset внутренний 2 мм). Это позволило значительно увеличить внешнюю поверхность слоя катализатора (~ на 40 %), и при этом более чем в 2 раза уменьшить газодинамическое сопротивление.

Катализаторы ГТТ для превращения остаточного озона в кислород признаны одними из лучших. Опытно-промышленные партии прошли успешные испытания на более чем 40 предприятиях России, Украины, Таиланда, Швейцарии. Катализаторы ГТТ также демонстрируют высокую эффективность при очистке выбросов газов от ряда органических соединений, очистки отходящих газов от толуола, изопропилбензола, стирола, фенола, бутанола, этилацетата, оксидов углерода и других токсичных веществ.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ОКИСЛЕННОМ УГЛЕ

**Еранкин С.В.², Гиндулин И.К.¹, Юрьев Ю.Л.¹,
Петров Л.А.², Суриков В.Т.³**

¹*Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург*

²*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
УрО РАН, Екатеринбург*

³*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург,
E-mail: erankin@mail.ru*

Изучен процесс сорбции ионов металлов из водных растворов древесным окисленным углем на лабораторной установке. Показано, что полученные окисленные угли проявляют катионообменные свойства. Окисленный уголь испытан в качестве катионита для обезвреживания отработанных травильных растворов цинковального отделения ООО «Северский трубный завод». Полученные положительные результаты по сорбции катионов металлов.

Задача извлечения ионов металлов из сточных вод является в настоящее время одной из актуальных и связана, с одной стороны, с регенерацией ценного сырья в промышленности и, с другой стороны, направлена на решение природоохранных мероприятий. Широкое применение для анализа и очистки природных и сточных вод от токсичных элементов находят сорбционные методы. Перспективными ионообменниками являются модифицированные угли с развитой нанопористой структурой, в частности – окисленный уголь.

Окисленный уголь – это форма твердого углерода, содержащая на своей поверхности кислородсодержащие функциональные группы. Для производства окисленных углей в промышленных масштабах возможно использование в качестве сырья как ископаемых (бурых или каменных) углей, так растительных углей. Древесные угли имеют несомненное преимущество перед минеральными углями – развитую пористую структуру, что облегчает процессы активации и окисления углей и позволяет получать продукт с более высокой сорбционной емкостью.

Наличие на поверхности окисленного угля большого числа различных кислотных группировок, содержащих координационно-ненасыщенные атомы кислорода, легкость перемещения электронов по цепи сопряженных связей, создают предпосылки к тому, что при взаимодействии углей с отдельными катионами

металлов будет происходить не просто обмен ионов водорода на соответствующие катионы, но еще и образование более или менее прочных поверхностных комплексов, в которых функциональные группы углей выступают в качестве лигандов. Эти обстоятельства обуславливают ряд особенностей, отличающих обмен катионов на окисленном угле от обмена на других ионитах.

На кафедре химической технологии древесины УГЛТУ были получены древесные окисленные угли и проведены работы по исследованию сорбционных характеристик полученных углей. Извлечение ионов металлов из водного раствора проводили в статических и динамических условиях. На графиках представлены СОЕ (рис. 1) и ДОЕ (рис. 2) по катионам металлов.

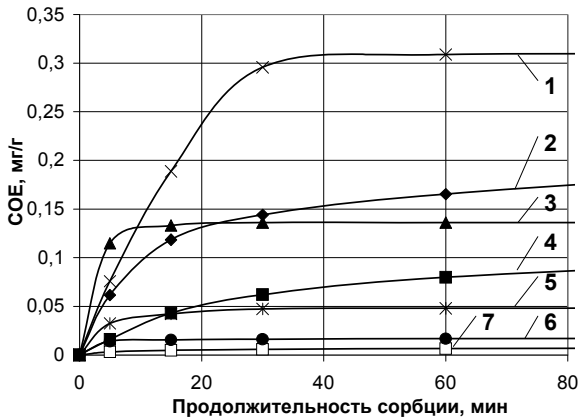


Рис. 1. Статическая обменная емкость угля
 1 – Fe³⁺; 2 – Ni²⁺;
 3 – Fe²⁺; 4 – Al³⁺;
 5 – Zn²⁺; 6 – Pb²⁺;
 7 – Co²⁺

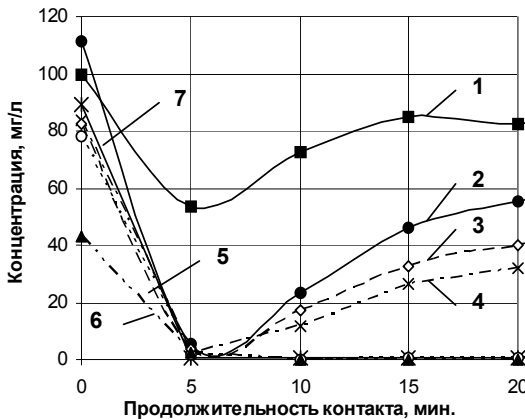


Рис. 2. Динамическая обменная емкость угля
 1 – Na⁺; 2 – Co²⁺;
 3 – Zn²⁺; 4 – Ni²⁺;
 5 – Cu²⁺; 6 – Pb²⁺;
 7 – Fe³⁺

СД-18

В лабораторных условиях ООО «СТЗ» были проведены испытания древесного окисленного угля в качестве катионита для обезвреживания отработанных травильных растворов цинковального отделения. Замечено, что окисленный уголь сорбирует, в основном, ионы железа и в меньшем количестве ионы цинка. При этом концентрация железа остается практически неизменной, не более 5 г/л (при исходной концентрации – 17 г/л). В начале процесса цинк сорбируется достаточно эффективно, до достижения концентрации 7 г/л, а затем его концентрация на выходе из сорбционной колонки возрастает до 26 г/л (при исходной концентрации – 72 г/л). Большое количество сорбированного цинка смывается промывкой адсорбента дистиллированной водой. Полученные промывные воды содержат достаточное количество ионов цинка для повторного использования их в технологическом процессе.

Полученные положительные результаты по сорбции катионов металлов из водных растворов позволяют констатировать высокую эффективность очистки, но требуют дополнительных исследований и полупромышленных испытаний.

После проведения испытаний сорбента (угля) была проведена регенерация 10 % раствором HCl и следует заметить, что регенерация угля требует достаточно длительного времени.

СОРБЦИЯ ГИДРОКСИАРЕНОВ НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

**А.Б. Шишмаков, Ю.В. Микушина, М.С. Валова,
О.В. Корякова, С.В. Еранкин, Л.А. Петров**

*Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского,
УрО РАН, Екатеринбург, E-mail: erankin@mail.ru*

Получены модифицированные порошковой целлюлозой образцы ксерогеля диоксида титана. На модельном процессе жидкофазного окисления триметилгидрохинона (ТМГХ) изучена их сорбционная активность, а взаимодействие сорбата и сорбента было показано методом ИК-спектроскопии.

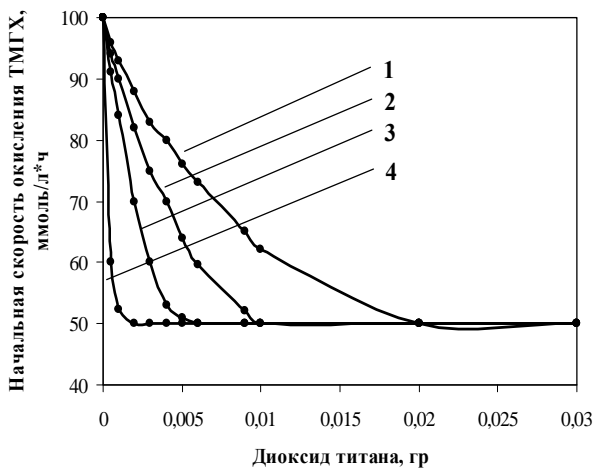
Модифицированные сорбенты были получены введением порошковой целлюлозы (ПЦ) на стадии, предшествующей гидролизу метанольного раствора тетрабутоксититана. Данные ИК – спектроскопии свидетельствуют о том, что в образцах с разным соотношением ПЦ/ TiO_2 взаимодействие составляющих осуществляется посредством водородной связи между их гидроксильными группами. Было изучено влияние данных материалов на процесс окисления жидкофазного окисления триметилгидрохинона (модель гидроксиарена) кислородом воздуха.

Методом ИК – спектроскопии было установлено, что закрепление ТМГХ на сорбенте происходит при помощи водородной связи, с участием со стороны сорбата гидроксигрупп и ароматической системы. Активными центрами сорбции диоксида титана являются его гидроксильные группы и связанная вода. Сорбционного взаимодействия органической составляющей сорбента с ТМГХ не обнаружено.

Ранее было установлено, что начальная скорость окисления ТМГХ (W_0) определяется количеством сорбированного неорганическим оксидом субстрата. Сорбция приводит к снижению скорости окисления. Выход зависимости $W_0=f(TiO_2)$ на прямую свидетельствует о том, что весь ТМГХ находится в сорбированном состоянии.

Кинетические данные, отнесенные к неорганической части модифицированного ксерогеля, представлены на рис. 1. Они указывают на значительное увеличение сорбционной емкости TiO_2 с ростом доли ПЦ, что может быть связано с особенностями формирования активной поверхности диоксида титана в образце.

Рис. 1. Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ кислородом воздуха от количества диоксида титана



- 1. Ксерогель TiO₂
- 2. ПЦ:TiO₂ 0,35:0,45
- 3. ПЦ:TiO₂ 0,74:0,26
- 4. ПЦ:TiO₂ 0,94:0,06

ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТРАХИНОНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

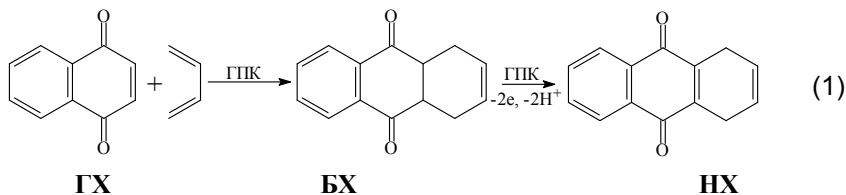
Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090 Новосибирск, Просп. Акад. Лаврентьева, 5;
Факс: 8(383)3 30 80 56, E-mail: [zhzh@catalysis.nsk.su](mailto:zhzh@ catalysis.nsk.su)*

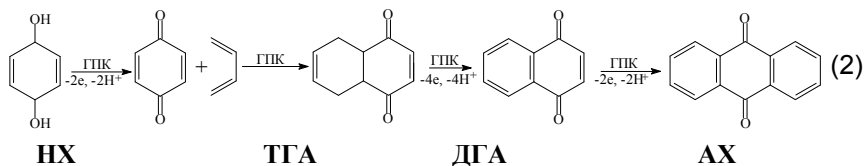
Одним из интенсивно развивающихся направлений в современной науке о катализе является катализ гетерополисоединениями (ГПС). Очень перспективно использование ГПС в качестве катализаторов процессов тонкого органического синтеза. Особое место в ряду ГПС занимают Мо-V-фосфорные гетерополикислоты ($H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$, ГПК-х, х=2-6), восстановленные формы которых могут окисляться кислородом. Это делает их весьма привлекательными для окислительного катализа.

Растворы ГПК-х являются высокоселективными катализаторами окисления кислородом алкилфенолов бензольного и нафталинового рядов в пара-хиноны. Так, 2,3,6-триметилфенол окисляется в 2,3,5-триметил-1,4-бензохинон (ключевой полупродукт синтеза витамина Е, S=99%) [1], а 2-метилнафтол-1 – в 2-метил-1,4-нафтохинон (витамин К₃, S=90%) [2]. Разработаны малоотходные способы получения этих хинонов.

Мы показали, что растворы ГПК-х можно использовать также в качестве бифункциональных катализаторов кислотно-каталитических реакций и реакций окисления [3]. Одним из важных процессов, использующих бифункциональные свойства ГПК, является синтез 9,10-антрахинона (АХ). Его можно получить, исходя из гидрохинона (ГХ) или 1,4-нафтохинона (НХ), в атмосфере 1,3-бутадиена при 60-80°C по схемам (1)+(2).



СД-20



Отличительной особенностью процесса (1)+(2) является то, что реакции Дильса-Альдера и окисления удается осуществить **в одной технологической стадии и без органического растворителя**. Экологичность процесса (1)+(2) обеспечивается способностью раствора ГПК-х к многократной регенерации кислородом с полным восстановлением его свойств. В таком процессе при атмосферном давлении образуется смесь АХ и его частично гидрированных производных: 1,4,4а,9а-тетрагидро-9,10-антрахинона (ТГА) и 1,4-дигидро-9,10-антрахинона (ДГА). Выход АХ из НХ по схеме (2) достигает 54% и из ГХ по схеме (1)+(2) – 20%. Смесь малорастворимых продуктов АХ+ТГА+ДГА почти количественно (на 98-99%) отфильтровывается от раствора ГПК.

Существующие промышленные способы получения АХ не отличаются экологической чистотой. Например, при получении АХ ацилированием бензола фталевым ангидридом по Фриделю-Крафтсу с последующей циклизацией орто-бензоилбензойной кислоты на 1-й стадии в качестве катализатора приходится использовать HBF_4 или AlCl_3 , а на 2-й стадии – H_2SO_4 . При этом возникают проблемы с утилизацией избытка кислых катализаторов. Еще хуже процесс прямого окисления антрацена оксидом Cr(VI) или бихроматом натрия, при котором получают токсичные отходы Cr . АХ получают также по двухстадийной технологии, в которой сначала электрохимически окисляют нафталин в НХ в присутствии соединений Ce , а затем к НХ присоединяют 1,3-бутадиен с образованием ТГА. Его изомеризуют в 1,4-дигидро-9,10-диоксиантрацен под действием щелочей, который далее окисляют в 1,4-ДГА, а затем в АХ кислородом воздуха или сильными окислителями [4]. Существующие промышленные процессы многостадийны, неэкологичны и в России отсутствуют.

Было показано, что смесь АХ+ТГА+ДГА, получаемая по схеме (1)+(2), является эффективным катализатором делигнификации древесины. Постоянно возрастающий спрос на такой катализатор может быть удовлетворен только за счет новых экологически чистых технологий, примером которых является процесс (1)+(2) с использованием растворов ГПК.

Литература

1. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона и катализатор для его осуществления. Патент РФ № 2165406.
2. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона и катализатор для его осуществления. Патент РФ № 2162837
3. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. - 2005. № 1. - С. 12-17.
4. Русских В.В. Безавтоклавный синтез 1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинона // Химия в интересах устойчивого развития. - 1999. Т. 7. № 1. - С. 85-88.

СД-21

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Загоруйко А.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: zagor@catalysis.ru

Утилизация диоксида серы, содержащегося в отходящих газах предприятий цветной металлургии, традиционно является важной экологической задачей. Традиционным способом решения этой проблемы является каталитическое окисление диоксида серы до триоксида с последующим производством товарной серной кислоты. В последние десятилетия в промышленности получил широкое распространение реверс-процесс окисления SO_2 , отличающийся высокой эффективностью и низкой энергоемкостью [1], а также высокой стабильностью эксплуатации при колебаниях расхода, состава и температуры исходных газов. Однако, как показала практика, по прежнему актуальны новые разработки, связанные с переработкой металлургических газов с повышенной концентрацией диоксида серы (выше 3-4% об.), а также для газов с сильно изменяющимся во времени составом.

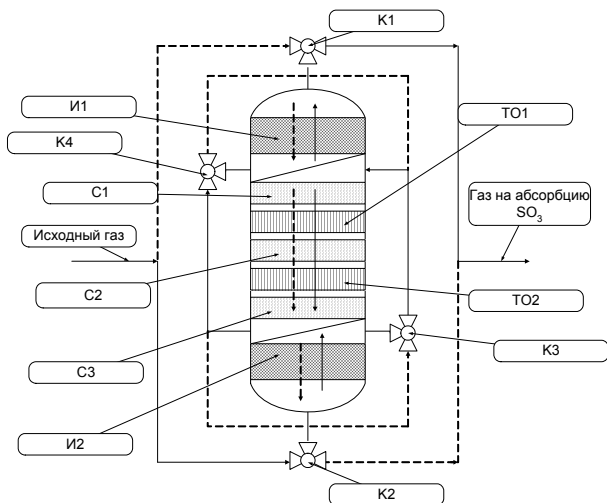


Рис. 1. Схема процесса для газов сильно переменного состава.
К – переключающие клапаны,
И – слои инертного материала,
С – слои катализатора,
ТО – теплообменники

Для решения этой проблемы предлагается вариант реверс-процесса (рис.1), где реверс потока исходных газов

осуществляется только в слоях инертного тепло regenerирующего материала, в то время как через слои катализатора газ движется в неизменном направлении [2]. Такой режим обеспечивает более низкие максимальные температуры в слоях катализатора [3], что позволяет ослабить равновесные ограничения на степень превращения диоксида серы. По результатам моделирования, в такой схеме возможно достижение степени контактирования 97-98% при переработке газов с исходным содержанием SO_2 , изменяющемся в диапазоне от 2.5 до 7%.

В докладе также рассматриваются схемы ДК/ДА с рециклом триоксида серы [4] и абсорбционно-каталитический реверс-процесс (рис.2), которые позволяют вовлекать в переработку высококонцентрированные газы автогенных металлургических печей, содержащие до 40% диоксида серы с достижением общей степени контактирования SO_2 до 99.96%.

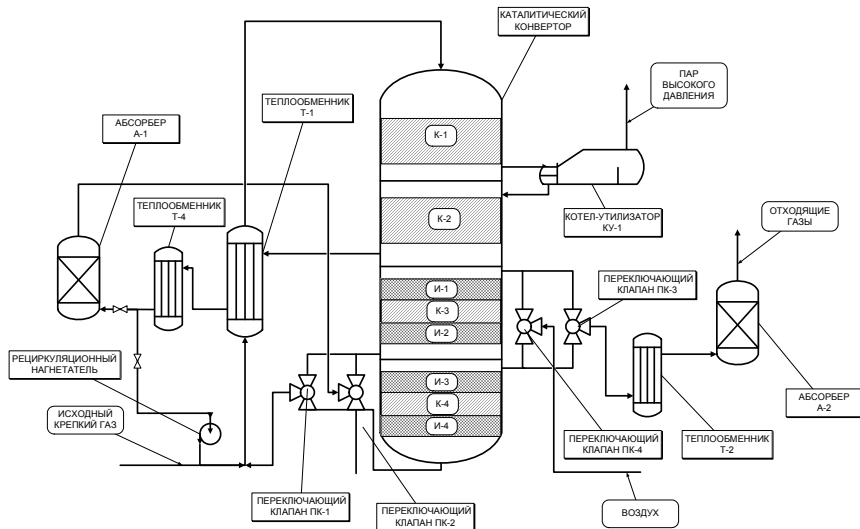


Рис. 2. Абсорбционно-каталитический реверс-процесс окисления диоксида серы для переработки газов с концентрацией SO_2 до 40% об.

Литература

1. Ю.Ш. Матрос, А.С. Носков, В.А. Чумаченко. Каталитическое обезвреживание отходящих промышленных газов. Наука, Новосибирск, 1991, 224 с.
2. Патент РФ №2213045, 2003.
3. Ю.Ш.Матрос, А.С.Носков, А.Н.Загоруйко, О.В.Гольдман. ТОХТ, 1994, 28(2), с.139-144.
4. Евразийский патент №006757, 2005.

СД-22

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

**Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С., Бескопильный А.М.*,
Коваленко А.П.*, Сергеев С.А.**, Гордон Е.П. ****

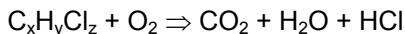
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
630090, пр. Академика Лаверентьева, 5, e-mail: zagor@catalysis.ru*

**Волгоградский филиал Института катализа СО РАН, г.
Волгоград, 400097, ул. 40 лет ВЛКСМ, 57*

***ОАО «Каустик», Волгоград, 400097, ул. 40 лет ВЛКСМ, 57*

Обезвреживание и утилизация промышленных хлорорганических отходов является одной из наиболее актуальных задач в области защиты окружающей среды. Известно, что хлорорганические соединения весьма токсичны, и, кроме того, способны превращаться в высокотоксичные вещества – диоксины. Ситуация осложняется тем, что хлорорганические соединения не имеют природных аналогов и поэтому у природы нет естественных средств борьбы с ними. В связи с этим эффективными способами превращения этих соединений в безопасные продукты является глубокая химическая деструкция.

Для утилизации хлорсодержащих углеводородов (винилхлорид, хлорпарафины и пр.) предлагается метод каталитического окисления кислородом воздуха. При этом хлоруглеводороды окисляются до безвредных продуктов (H_2O , CO_2) и относительно легкоутилизируемого HCl по суммарной реакции



Для осуществления процесса предлагается использовать катализатор нового поколения на основе стеклотканей, импрегнированных платиной (с весовым содержанием платины на уровне 0.01-0.05% вес.) [1]. Тестовые исследования катализатора в реакциях окисления хлоруглеводородов показали его высокую активность и стабильность работы в присутствии значительных количеств хлорсодержащих соединений [2]. Было показано, что в диапазоне температур 300-600 °С достигается практически полная конверсия исходных примесей (остаточная концентрация – ниже 1 ppm), причем единственным хлорсодержащим продуктом является HCl (содержание элементарного хлора - следовое, фосген

COCl_2 и диоксины – не обнаружены при пороге чувствительности анализа менее 1 ppm).

Для пилотного тестирования процесса на реальных хлорорганических отходах совместными усилиями ИК СО РАН, ВФ ИК СО РАН и ОАО «Каустик» была создана пилотная установка мощностью по отходам до 5 кг/час. Основным элементом установки был каталитический реактор с радиальным слоем стекловолнистого катализатора (см. рис.1, 2).



Рис. 1. Опорно-распределительное устройство реактора с радиальным слоем катализатора.



Рис. 2. Каталитический реактор в составе пилотной установки на площадке ВФ ИК СО РАН.

В октябре 2006 г. установка была введена в действие и были проведены испытания на реальных отходах ОАО «Каустик» (кубовые остатки ректификации винилиденхлорида). Была достигнута проектная производительность установки по отходам. По результатам анализа суммарное остаточное содержание хлоруглеводородов в отходящих газах не превысило 0.05% об.

Литература

1. Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Загоруйко А.Н., Симонова Л.Г., Малышева Л.В. Патент РФ № 2252208, 2005.
2. Б.С. Бальжинимаев, Е.А. Паукштис, Л.Г. Симонова, Л.В. Малышева, А.Н. Загоруйко, В.Н. Пармон. // «Катализ в промышленности», №5 (2004), с.21-27.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ
МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ****Ибад-заде И.Ю., Богатов В.В.**

*Институт Химических Проблем НАН Азербайджана,
Азербайджан, Баку, AZ 1143, просп. Г. Джавида, 29,
E-mail: vbogatov@yahoo.com*

В настоящее время для получения прямой информации о химическом составе среды (раствора), без отбора анализируемой пробы и ее специальной подготовки широко применяются так называемые химические сенсоры (ХС). Основное назначение которых заключается в контроле состояния среды обитания и охране здоровья человека.

В зависимости от характера отклика (первичного) сигнала, возникающего в чувствительном слое ХС, последние подразделяются на различные типы: оптические, термометрические, магнитные, электрические и т.д. [1]. В настоящее время наибольшее распространение получили электрохимические сенсоры (ЭХС). В ЭХС определяемый компонент реагирует с чувствительным слоем непосредственно на электроде или в объеме слоя раствора около электрода [2]. Процесс формирования информации о составе среды в таких сенсорах может быть реализован резонансными колебательными или релаксационными системами, работающими в режиме срыва колебаний. Взаимодействие определяемого компонента с материалом электрода, включенного в цепь колебательного контура настроенного на частоту ω вызывает изменение частоты последнего, вследствие чего происходит срыв колебаний в системе, что и обуславливает аналитический сигнал. Данные устройства чувствительны к некоторым газам, например H_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S , с пределом обнаружения до $10^{-4} - 10^{-5} \%$.

Предложенный метод формирования информационного сигнала в подобных электрохимических сенсорах характеризуется простотой конструкции, низкой стоимостью и относительно высокой чувствительностью, и в свою очередь позволяет исключить такие недостатки, как наличие электромеханических узлов, дрейбзг контактов, большую чувствительность к вибрациям, высокое электропотребление.

Литература

1. Журнал аналитической химии. 1991. Т. 45, №7
2. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Муринов Ю.И. Вольтамперометрия с модифицированными и ультра-микро электродами. М.: Наука, 1994. 239 с.

ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ

Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И.

*Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: IvanovaJV@yandex.ru*

Использование биомассы в энергетических целях – комплексный процесс, включающий выращивание и сбор биологических веществ, различные методы их подготовки и переработки в жидкие, газообразные и твердые топлива.

Несомненно, сейчас вопрос об альтернативном топливе очень актуален. По мнению ряда специалистов, несмотря на возникающие трудности и на множество еще не решенных вопросов, биомасса может стать в будущем значительным источником для получения моторных топлив.

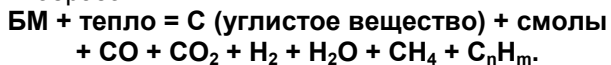
Наличие огромных природных запасов возобновляемого органического сырья в виде растительной биомассы создает предпосылки для возникновения технологий получения альтернативных топлив.

В России сосредоточено примерно 25% мировых запасов древесины, вместе с тем имеются значительные ресурсы малоиспользуемой низкосортной древесины лиственных пород. Кроме того, при лесозаготовке и переработке древесины образуются вторичные древесные материалы: ветки, стружки и т.п., что является надежной сырьевой базой для производства альтернативного топлива.

Отсюда вытекают явные достоинства биомассы как источника энергии. Биомасса является возобновляемым ресурсом, а переработка сельскохозяйственных, лесных и бытовых отходов способствует охране окружающей среды от загрязнений.

Пиролиз биомассы представляет собой процесс термического разложения органических соединений без доступа кислорода и происходит при относительно низких температурах (500 – 800°C). Доступность и эффективность этого процесса делает его актуальным методом получения топлив из биомассы.

Реакцию пиролиза биомассы (БМ) можно представить следующим образом:



В данной работе проведено исследование изменения состава продуктов пиролиза в зависимости от вида используемой в

СД-24

качестве сырья биомассы. В качестве исходного сырья использовали следующие виды биомассы: сосна (опилки), лузга семян подсолнечника, лузга тыквенных семян, береза (опилки), тополь (опилки). Перед опытом сырье измельчали, сушили и взвешивали.

Пиролиз биомассы проводился на установке проточного типа, при температуре 500°С. Данные получены на основе хроматографического анализа газообразных продуктов, хроматомасс – спектрометрического анализа жидких продуктов пиролиза.

По экспериментальным данным составлены ряды, показывающие характер зависимости содержания компонентов газовой смеси от исходного сырья. Наиболее эффективным сырьем для получения водорода и метана являются древесные опилки тополя и сосны, лузга семян подсолнечника. Менее продуктивным сырьем оказались лузга семян тыквы и опилки березы.

ТОПОЛЬ > ЛУЗГА ПОСОЛНЕЧНИКА > СОСНА > ЛУЗГА ТЫКВЕННЫХ СЕМЯН > БЕРЕЗА

Уменьшается выход водорода, метана →

По немаловажному продукту пиролиза оксиду углерода (II) лидируют сосновые опилки, выход составляет 38,2% об., тогда как у остальных продуктов этот показатель не превышает 22,9% об. Минимальный выход СО обнаруживается при пиролизе лузги тыквенных семян 20,5 % об.

СОСНА > БЕРЕЗА > ЛУЗГА ПОСОЛНЕЧНИКА > ТОПОЛЬ >ЛУЗГА ТЫКВЕННЫХ СЕМЯН

Уменьшается выход оксида углерода (II) →

Анализ полученных данных дает возможность говорить о том, что процесс пиролиза биомассы протекает наиболее эффективно во временном интервале от 90 до 120 минут от начала опыта. Независимо от вида исходного сырья наблюдается высокое содержание ди- и монооксида углерода, которые могут быть использованы в качестве сырья для синтеза Фишера – Тропша, процесса метанирования.

По результатам хроматомасс – спектрометрического анализа в составе жидких продуктов обнаружены следующие классы соединений: альдегиды (бутаналь), кетоны, высшие спирты (бутанол), уксусная кислота, эфиры непредельных жирных кислот, эфир лауриловой кислоты, непредельные спирты, производные антрацена и пиридина, полициклические спирты.

Таким образом, показано, что процесс пиролиза, протекающий при температуре 500°C, дает кроме газовых, жидкие смолообразные продукты сложного химического состава, содержащие соединения с карбонильными и карбоксильными группами, эфиры, спирты. Твердым продуктом пиролиза является углистое вещество, причем температура опыта благоприятствует образованию древесного угля.

СД-25

ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕТОКСИКАЦИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Иванова Ю.В., Ливенцев П.В.

*Саратовский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, Саратов, ул. Астраханская, 83
E-mail: IvanovaJV@yandex.ru*

В настоящее время все более возрастающее значение приобретает разработка новых экологически безопасных ресурсосберегающих технологий, что применительно к каталитическим процессам означает, поиск высокоэффективных катализаторов и методов их синтеза. Инновационными являются методы приготовления гетерогенных каталитических систем в условиях экстремальных воздействий: электрогидравлического удара и ультразвука.

Новые методы синтеза катализаторов позволяют принципиально изменить и улучшить их свойства по сравнению с традиционными методами. При сохранении одинакового химического состава каталитические характеристики в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в весьма широких пределах вследствие изменения природы взаимодействия составных частей катализатора, дисперсности, пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, существенно влияющих на протекание каталитических реакций.

В данной работе проведены исследования по созданию высокоэффективных катализаторов (табл. 1), с целью выявления возможности их применения для обезвреживания промышленных газовых выбросов и выхлопных газов автотранспорта.

Таблица 1. Состав и методы приготовления катализаторов

№	Состав катализатора	Метод приготовления
1	Cu, Ni / γ -Al ₂ O ₃	Пропитка γ -Al ₂ O ₃ раствором ацетата меди и нитрата никеля
2	Cu, Ni / γ -Al ₂ O ₃	Совместная ультразвуковая обработка гетерогенной системы: носитель + водные растворы активных компонентов (частота 22 и 35 кГц)
3	Cu, Ni / γ -Al ₂ O ₃	Совместная обработка гетерогенной системы: носитель + водные растворы активных компонентов подверженные электрогидравлическому удару

Впервые для приготовления катализаторов комплексной очистки газов от оксидов азота, углерода и углеводородов использованы промышленная (рис. 1) и лабораторная установки ПСБ-1335-05 ультразвуковой обработки (УЗО) и экспериментальная установка электрогидравлического удара (ЭГУ) типа ТХ-20,0-9.

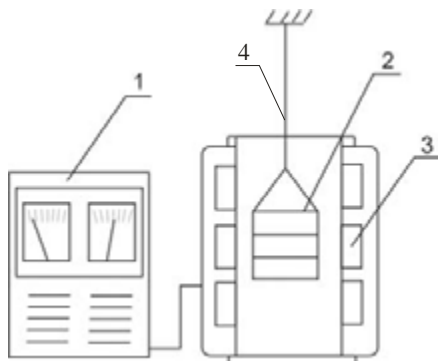


Рис. 1. Схема промышленной установки ультразвуковой обработки катализатора

- 1 – ультразвуковой генератор УЗГЗ-4,
- 2 – ультразвуковой реактор РАП-1 (реактор акустический проходной),
- 3 – подставка,
- 4 – подвеска с обрабатываемым материалом

Изучение реакции комплексной очистки газов от оксидов азота, углерода (II) и углеводородов проводилось на лабораторной установке проточного типа при объемной скорости очищаемого газа $1000\text{--}5000\text{ ч}^{-1}$ в интервале температур $100\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Разработанные системы изучались с помощью комплекса физико-химических методов (ИК-спектроскопия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, ртутная порометрия, газожидкостная хроматография, термопрограммированная десорбция).

Экспериментально установлен эффект повышения активности катализатора путем электрогидравлической или ультразвуковой обработки катализаторов на стадии пропитки. Основными преимуществами экстремальных методов приготовления катализаторов является экономичность, экологическая безопасность и высокая эффективность получаемых систем.

Установлено, что очистка от NO_x и CO в газовых выбросах эффективно проходит (до уровня предельно-допустимых концентраций) в интервале температур $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ на катализаторах $\text{Cu, Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (УЗО) и $\text{Cu, Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ЭГУ).

**ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЖИГАНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КАМЕРЕ СГОРАНИЯ ГАЗОВЫХ
ТУРБИН**

**Исмагилов З.Р.¹, Шикина Н.В.¹, Яшник С.А.¹,
Загоруйко А.Н.¹, Подъячева О.Ю.¹, Захаров В.М.²,
Брайнин Б.И.², Пармон В.Н.¹, Фаворский О.Н.²**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, shikina@catalysis.ru*

²*ФГУП «Центральный институт авиационного моторостроения
им. П.И. Баранова», Москва, Россия*

Беспламенное каталитическое сжигание топлив в газовых турбинах является перспективным направлением в энергетике, позволяющим точнее контролировать процесс горения и температурный профиль в зоне реакции, особенно при низком содержании топлива, по сравнению с факельным сжиганием. При этом в газотурбинных энергетических установках можно достичь очень высоких экологических показателей процесса, снижения эмиссии загрязняющих атмосферу веществ – оксидов азота и продуктов неполного окисления углеводородов до уровня 5-10 ppm.

Целью работы является разработка катализаторов и технологии сжигания природного газа (метана) в каталитической камере сгорания газовых турбин, обеспечивающих минимально возможные выбросы NO_x, CO и CH.

Для достижения поставленной цели реализован комплексный подход, включающий: 1) разработку катализаторов и дизайна каталитического пакета; 2) изучение кинетики окисления углеводородов на этих катализаторах; 3) математическое моделирование процессов в каталитической камере сгорания при варьировании соотношения высоты слоев различных типов катализаторов, объемной скорости газового потока, входной температуры и давления в камере; 4) проведение пилотных испытаний катализаторов в модельной камере сгорания газовых турбин.

Разработаны два типа катализаторов. Первый тип катализатора в качестве активного компонента содержит Pd, нанесенный на модифицированный церием оксид алюминия. Второй тип катализаторов разработан на основе оксидов Mn и La. Все

катализаторы прокалены при 1000°C , что является очень важным для последующего использования их в высокотемпературном сжигании. Физико-химические свойства катализаторов исследованы методами БЭТ, РФА, ТПВ- H_2 , рентгеновского микрозонда. Активность катализаторов исследована в реакции низкотемпературного окисления метана и в процессе высокотемпературного сжигания природного газа.

$\text{Pd-Ce-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор характеризуется низкой температурой зажигания (240°C) и высокой полнотой сгорания природного газа. Высокая активность катализатора обеспечивается высокодисперсной фазой PdO ($D < 250\text{\AA}$), которая формируется при использовании оптимального предшественника. Катализатор $\text{Mn-La-Al}_2\text{O}_3$ содержит оптимальное количество гексаалюминатной фазы, которая демонстрирует высокую стабильность при высоких температурах.

Мы рекомендуем дизайн каталитического реактора, в котором на входе помещается тонкий слой (не более 10% объема) $\text{Pd-Ce-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора и далее $\text{Mn-La-Al}_2\text{O}_3$ -катализатор, который составляет основную часть каталитического пакета.

Результаты моделирования показали, что при использовании рекомендованного комбинированного слоя двух катализаторов полнота сжигания топлива достигается во всем диапазоне заданных условий: $\text{Pd-Ce/Mn-La} - 20/180$ мм, 1,5% об. CH_4 , объемная скорость – 60000 ч^{-1} , $T_{\text{вх}} - 450-600^{\circ}\text{C}$ (рис. 1).

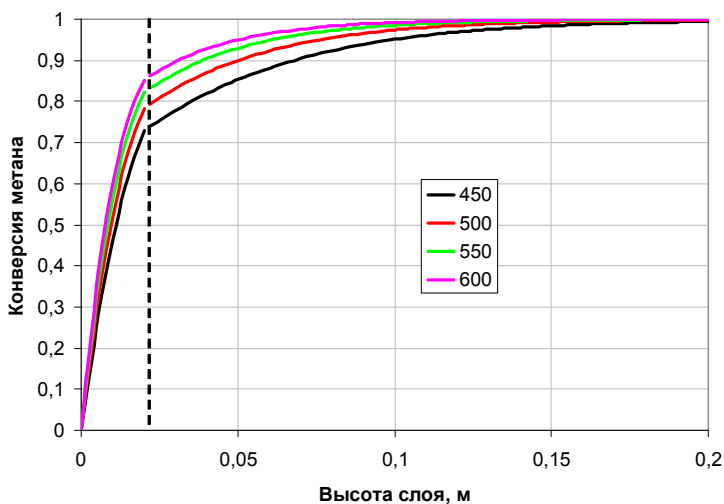


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от входной температуры.

СД-26

Пилотные испытания проведены в ЦИАМ в модельной камере сгорания с вертикальным цилиндрическим реактором диаметром 80 мм. Каталитический пакет содержал 20 мм Pd-Ce-Al₂O₃ + 260 мм Mn-La-Al₂O₃. В лучшей серии экспериментов при входной температуре 570°C и варьировании коэффициента избытка воздуха α были достигнуты низкие концентрации вредных выбросов на выходе из каталитической камеры сгорания: NO_x – 1 ppm, CO – 1-3 ppm, CH – 3-10 ppm (рис. 2).

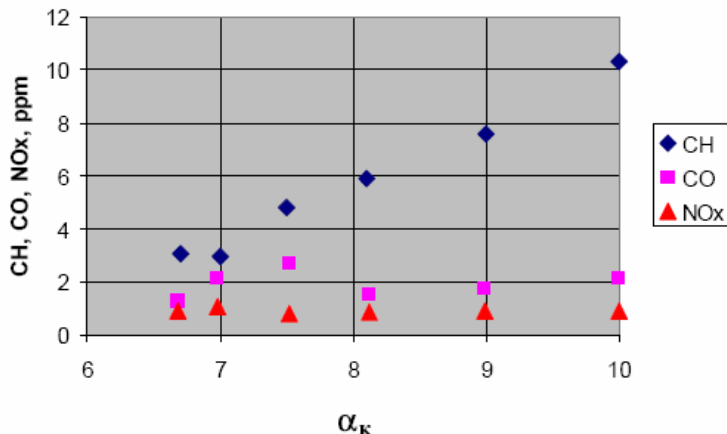


Рис. 2. Концентрация продуктов реакции: CH, CO, NO_x на выходе из каталитической камеры сгорания при $\alpha = 6,7-10$.

Работа выполнена при поддержке грантов Интеграционных проектов по Программе Президиума РАН № 7.2, № 7.4; РФФИ № 06-08-00981, № 07-08-12272; Государственного контракта № 02.526.12.6003.

НОВЫЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ

Исмагилов З.Р.¹, Шикина Н.В.¹, Яшник С.А.¹,
Хайрулин С.Р.¹, Коротких В.Н.¹, Коптенармусов В.Б.²,
Смыслов А.А.², Полоник А.В.²

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, shikina@catalysis.ru

²ООО НПО «ДИОМАР», Санкт-Петербург, Россия

Железомарганцевые конкреции (ЖМК) являются природными рудными образованиями, добываемые со дна Финского залива и содержащие до 50 мас.% соединений железа и марганца. Современными рентгенографическими методами исследования установлено, что соединения элементов в исходных ЖМК находятся в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии, переходящее в окристаллизованные оксидные формы только после прокаливания при температурах выше 500°C. Химический и фазовый состав ЖМК является привлекательным для использования их в процессах каталитического восстановления диоксида серы до элементарной серы.

Целью работы является разработка катализаторов на основе ЖМК, решение проблемы повышения механической прочности, отработка условий активации и условий проведения реакции восстановления SO₂.

Разработаны способы приготовления структурированных катализаторов на основе руды железомарганцевых конкреций методом грануляции порошка ЖМК в форме цилиндров, колец и блоков сотовой структуры. В зависимости от условий термообработки и природы связующего разработанные катализаторы характеризуются механической прочностью (по образующей) 20-40 кг/см² (для исходного ЖМК-6 кг/см²), объемом пор 0,2-0,5 см³/г, удельной поверхностью 100-160 м²/г.

Катализаторы испытаны в реакциях:

1) восстановления SO₂ синтез-газом в области температур 200-600°C при исходной концентрации SO₂ – 67 об.%, отношении SO₂/синтез-газ = 0,5 и объемной скорости 1200 ч⁻¹;

2) восстановления SO₂ метаном в интервале 600-900°C при исходной концентрации SO₂ – 67 об.%, отношении SO₂/метан = 2 и объемной скорости 1200 ч⁻¹.

СД-27

На лучших образцах катализаторов в реакции восстановления SO_2 синтез-газом 100 %-ная степень превращения диоксида серы достигается при 400°C , выход серы превышает 90%. В реакции восстановления SO_2 метаном температура 100 %-ного превращения диоксида серы составляет 700°C , выход серы – 80%.

**ЭФФЕКТИВНЫЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ АДсорбЕНТЫ SO₂
И H₂S НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ**

**Исмагилов З.Р.¹, Шикина Н.В.¹, Керженцев М.А.¹,
Андреевская И.П.¹, Сазонов В.А.¹, Коптенармусов В.Б.²,
Смыслов А.А.², Полоник А.В.²**

¹*Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, shikina@catalysis.ru*

²*ООО НПО «ДИОМАР», Санкт-Петербург, Россия*

Для очистки газов от наиболее токсичных и распространенных серосодержащих загрязнителей атмосферы – диоксида серы и сероводорода особый интерес представляет использование недорогих и безопасных природных сорбентов, содержащих оксиды и гидроксоокисидные соединения металлов. К числу таких сорбентов относятся руды металлов – железа и марганца и железомарганцевые конкреции. Железомарганцевые конкреции (ЖМК), добываемые со дна Финского залива содержат до 50 мас.% оксидов и гидроксидов железа и марганца. Кроме того ЖМК содержат еще ряд сорбционно-активных оксидов кальция, магния, натрия, калия, алюминия, кремния и характеризуются развитой удельной поверхностью (160 м²/г) и объемом пор (до 0,9 см³/г). Недостатком ЖМК является низкая механическая прочность, не превышающая 6 кг/см².

Целью работы является разработка адсорбентов на основе ЖМК, решение проблемы повышения механической прочности, отработка условий проведения адсорбции диоксида серы и сероводорода.

Разработаны способы приготовления гранулированных адсорбентов на основе руды железомарганцевых конкреций методом экструзионного формования порошка ЖМК с добавлением минеральных и органических связующих. В зависимости от условий термообработки и природы связующего разработанные адсорбенты характеризуются механической прочностью (по образующей) 15-50 кг/см², объемом пор 0,4-0,7 см³/г, удельной поверхностью 120-160 м²/г.

Разработанные адсорбенты характеризуются высокими значениями сероемкости (отношение массы поглощенного H₂S (SO₂) на 1 г безводного адсорбента) в широком температурном диапазоне от 20 до 400°C. В отношении SO₂ сероемкость адсорбентов составляет 0,17-0,23 г SO₂/г адс. при условии подачи

СД-28

газовой смеси 1% об. SO_2 в воздухе со скоростью 2500 ч^{-1} ; в отношении H_2S сероемкость повышается при увеличении температуры адсорбции от 0,15 (25°C) до 0,3 г $\text{H}_2\text{S}/\text{г}$ адс. (350°C) при условии подачи газовой смеси 1 % об. H_2S в азоте со скоростью 4300 ч^{-1} .

АДСОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КОКСОХИМИЧЕСКИХ АММИАЧНЫХ ВОД

Телешев Ю.В., Никош И.А., Томаш А.А., Капустин А.Е.

*Приазовский гостехуниверситет, Мариуполь,
Университетская, 7, kapustin_a_e@pstu.edu*

Существующая технология улавливания химических продуктов коксования связана с образованием большого объёма выбросов в атмосферу, а также жидких и твердых отходов. Одним из продуктов коксования является высокотемпературная каменноугольная смола, состоящая из многоядерных ароматических углеводородов (нафталин, α -метилнафталин, 2,6-диметилнафталин, дифенил, аценафтен, антрацен, фенантрен, флуорен). Эти вещества входят в состав выделяющейся при охлаждении коксового газа каменноугольной смолы и частично сырого бензола. Эта смола полностью не извлекается и накапливается в аммиачной воде в концентрациях до 10 мг/л, что приводит к закоксовыванию аппаратуры.

В настоящей работе были исследованы различные сорбенты на основе анионных глин, были синтезированы новые углеродные сорбенты для поглощения углеводородов и их производных. Проведены синтезы углеродных сорбентов с различной основностью и адсорбционной способностью. Проведены эксперименты окисления углеродных материалов различными окислителями.

Проведены эксперименты по удалению смолистых веществ различными углеродными сорбентами. Проведены эксперименты по удалению смолистых веществ различными природными минералами. Проведены эксперименты по удалению смолистых веществ различными глинами. Проведены эксперименты по удалению смолистых веществ различными твёрдыми основаниями. Сопоставлены результаты удаления смолистых веществ различными сорбентами.

В качестве сорбентов были исследованы природные и синтетические глинистые материалы – отбельная глина, природный и синтетический таковиты, меркарбид, гидротальциты фирмы SASOL и Kuowa, различные гидроксидные сорбенты – $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$, $[\text{Cu}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH}$, $[\text{Zn}_2\text{Cr}(\text{OH})_6]\text{OH}$, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{OH}$ и др.

Отдельные исследования были посвящены получению углеродных сорбентов, селективных к указанному типу смолистых соединений. Показано влияние термической и окислительной

СД-29

обработки на концентрацию карбоксильных, лактоновых, фенольных, спиртовых, карбонильных групп на поверхности углерода и связь с селективностью адсорбционного процесса. Показано, что основные центры на поверхности углерода, определяются пиринообразными структурами с двумя атомами кислорода, делокализованными по различным ароматическим кольцам, а также делокализованными π -электронами графитовых слоев. Неактивность части центров на поверхности углерода вызвана внутренней нейтрализацией присутствующих карбоксильных групп. Кроме того, сорбционная активность определяется не только числом, но и силой основных центров. На основании полученных результатов разработаны технологии удаления смолистых веществ из аммиачных вод с использованием углеродных сорбентов на основе кокса и слоистых двойных гидроксидных сорбентов.

ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОСТАТОЧНОГО ОЗОНА И ОКИСЛЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ткаченко С.Н., Голосман Е.З*, Козлова И.В.*,
Боевская Е.А.*, Ярошенко М.П.*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва, ГСП-2, Ленинские горы, E-mail: tcorporation@newmail.ru*

**ОАО Новомосковский институт азотной промышленности
(ОАО НИАП), Тульская область, Новомосковск, ул. Кирова, 11,
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru*

Одним из наиболее эффективных и экологически чистых способов очистки питьевой воды, а также сточных вод является озонирование. Однако раздражающий запах и токсичность озона (ПДК=3,3 мкг/м³) делает актуальной проблему деструкции остаточного озона.

Химическим факультетом МГУ им. М.В. Ломоносова совместно с НВФ «ТИМИС» (г. Москва) и ОАО «НИАП» (г. Новомосковск) разработан цементсодержащий катализатор марки ГТТ на основе оксидов марганца, меди и никеля для процесса разложения озона. Активность этого катализатора в сухом потоке (при комнатной температуре) близка к активности гопкалита, а при работе во влажном потоке (интервал рабочих температур 20÷120 °С) в 1,5-2 раза выше.

В результате испытаний на установках в МГУ, НИАП, ВНИИОС НК, ИК СО РАН установлено, что ГТТ эффективен не только в разложении озона, но и в окислении оксида углерода, метана, бензола, стирола, изопропилбензола, бутилацетата и других соединений. Катализатор ГТТ обладает необходимой развитой поверхностью, термостойкостью и устойчивостью к закоксовыванию при окислении выше перечисленных химических продуктов.

Целью настоящей работы является изучение на основе комплекса физико-химических методов исследования влияния температуры прокаливания и состава исходного марганецсодержащего компонента на формирование Mn-Cu-Ni-Al-Ca системы и ее каталитическую активность в разложении озона и в реакции окисления бензола.

Для образцов ГТТ, прокаленных в области температур 100÷800⁰С, были определены фазовый состав и каталитическая активность для процесса разложения озона и в реакции окисления

СД-30

бензола. При низких температурах 100÷200 °С присутствуют фазы исходных гидроксокарбонатов металлов, продуктов гидратации талюма и ионного обмена между гидроксокарбонатами меди, никеля и алюминатами кальция. Далее с увеличением температуры происходит разложение продуктов взаимодействия между компонентами и гидроксокарбонатов металлов до соответствующих оксидных соединений. Максимальной активностью в разложении озона обладают образцы, прокаленные при температуре 400÷600 °С - γ (коэффициент разложению озона)=(2,38÷2,45)×10⁻⁴, а в реакции окисления бензола – образцы, прокаленные при температуре 300÷400 °С, температура окисления бензола при 50%-ой степени превращения составила 230÷240 °С.

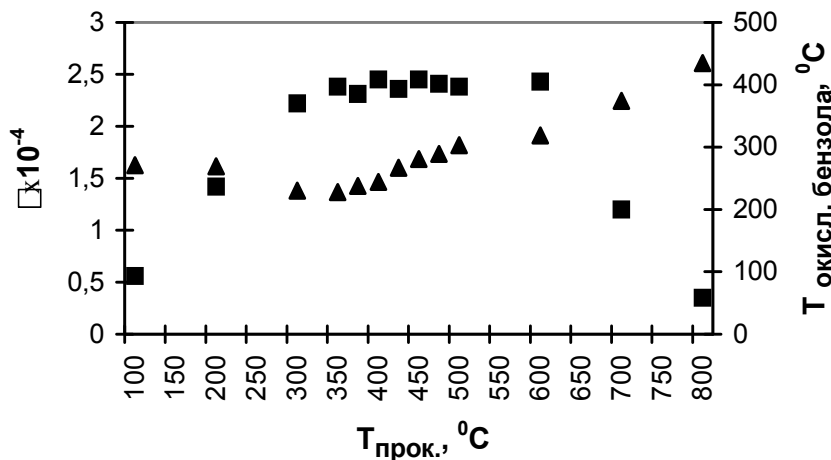


Рис. 1. Зависимость активности катализатора ГТТ в процессах разложения озона и окисления бензола от температуры прокаливания (T_{прок.}, °С).

■ – коэффициент разложения озона; ▲ – температура окисления бензола

В процессе приготовления катализатора по результатам РФА и ИК-спектроскопии было установлено, что партии марганецсодержащего сырья, поставляемые под маркой гидроксокарбоната марганца, представляют собой по своей структуре безводный карбонат марганца, а также в некоторых случаях наряду с карбонатом марганца присутствует фаза Mn₂O₃. Испытания на активность образцов, приготовленных на различных партиях марганецсодержащего сырья, показали, что при условии близких составов и удельной поверхности все образцы проявляют хорошую активность в реакции разложении озона. Однако в

окислении бензола наблюдается незначительное снижение активности для образца, приготовленного на основе $MnCO_3$ марки «Sedema», содержащего в своем составе Mn_2O_3 .

В настоящее время продолжают работы по улучшению технологии приготовления ГТТ. С целью снижения абразивности катализаторной массы начаты исследования по применению различных алюминийсодержащих добавок.

**КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ
ЧИСТОГО АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА**

**Конуспаев С.Р., Мурзин Д.Ю.*, Шаймардан М.,
Нурбаева Д.Р., Карипбаева Д.**

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова,
Алматы, Казахстан, E-mail: srkonuspayev@mail.ru*

**Åbo Akademi University, Turku, Biskopsgatan 8, 20500, Finland,
E-mail: dmurzin@abo.fi*

Проблеме содержания бензола в автомобильных бензинах в странах СНГ до сих не уделялось должного внимания. В нормативных документах стран СНГ содержание бензола в бензине не должно превышать 5 %, в странах Европы эта норма составляет не более 1 %. В последнее время в Европе готовится новая норма - не более 0,1 % бензола в бензинах. Хотя в России и Казахстане этой проблеме не уделяется должного внимания, и зачастую просто не ведется контроль за содержанием бензола в бензинах. Риформинг бензины без отделения бензола и других ароматических соединений поставляются в розничную торговлю. Известно, что при неполном сгорании бензина, содержащего бензол, в выхлопных газах обнаруживается сильнейший канцероген – бензопирен, поэтому риформинг бензины нуждаются в отделении из них бензола. Из риформинг бензинов ароматические соединения обычно отделяются и используются в нефтехимических синтезах. Однако методы отделения бензола и других ароматических соединений не дают количественного разделения, поэтому эффективным методом очистки бензина от бензола является его каталитическое гидрирование в экологически безопасный циклогексан. В связи с этим с новых позиций приобретает актуальность создание катализаторов селективного гидрирования бензола, причем его малых количеств.

Для решения данной проблемы в настоящем сообщении приводятся результаты по созданию катализаторов селективного гидрирования бензола. Среди металлов 8 группы наиболее активными катализаторами гидрирования двойной связи являются металлы платиновой группы, а среди них по активации ароматического кольца при низких температурах – родий и рутений. В настоящем сообщении представлены результаты по подбору катализаторов селективного гидрирования бензола на основе родия.

На 3 % Rh/сибуните бензол и его гомологи гидрируются практически при комнатной температуре, тогда как на других металлах требуются температуры выше 100 °С. Сравнительное гидрирование бензола, толуола и кумола показывает, что если скорости гидрирования бензола и толуола сопоставимы, то скорости гидрирования кумола в два раза ниже, т.е. вещества можно расположить в ряд: бензол > толуол > кумол. Это создает предпосылки для возможности селективного гидрирования бензола. Активность катализатора сильно зависит от растворителя (среды), в которой проводится реакция. Так по активности гидрирования бензола на 3 % Rh/сибуните растворители располагаются в ряд: вода > этанол > октан. Наличие полярного растворителя способствует большей активности гидрирования бензола. В нашем случае для гидрирования бензола в бензине, основным компонентом которого является октан и его изомеры, наблюдается минимальная скорость гидрирования, что значительно затрудняет решение поставленной проблемы. Определены кинетические параметры гидрирования ароматических соединений, порядки по веществу, водороду, кажущаяся энергия активации.

ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ КОМПОНЕНТЫ В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ CoZSM-5 СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x УГЛЕВОДОРОДАМИ

Криворучко О.П., Гаврилов В.Ю., Ларина Т.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Акад. Лаврентьева, 5, opkriv@catalysis.nsk.su*

Катализаторы CoZSM-5 проявляют более высокую активность по сравнению с другими известными в процессах селективного восстановления NO_x до N₂ низшими парафинами (включая CH₄) даже в присутствии O₂ и умеренных количеств H₂O и SO₂. Обычно эти катализаторы получают путем модифицирования высококремнистого цеолита HZSM-5 катионами Co²⁺ методом ионного обмена по «мокрой» или «сухой» технологии. Оптимальное содержание модифицирующей компоненты в таких катализаторах устанавливают из экспериментальной зависимости активности (селективности) катализатора от суммарного содержания кобальта. При этом, как правило, остаются неизвестными координационное окружение и степень окисления кобальта, а также характер распределения модифицирующей компоненты в поровом пространстве цеолита. Вместе с тем, имеются публикации, в которых обнаружена нелинейная зависимость активности CoZSM-5 в рассматриваемых процессах от суммарного содержания в них Co²⁺.

В данном сообщении представлены результаты исследования электронного состояния и распределения кобальтсодержащей компоненты в поровом пространстве HZSM-5 при пост-синтетическом модифицировании цеолита (содержание Co в образцах 0.5–5.0 мас.%) методами низкотемпературной (77 K) адсорбции N₂ и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) в диапазоне волновых чисел 11 000–53 000 см⁻¹.

Для синтеза CoZSM-5 использовали промышленный цеолит HZSM-5 без связующего с соотношением Si/Al=17. Кобальт вводили в цеолит методом пропитки по влагоемкости водными растворами CoCl₂ с последующей гидролитической поликонденсацией катионов Co²⁺ в каналах цеолита обработкой разбавленными растворами NH₃. Далее образцы фильтровали, промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали на воздухе ступенчато до 450°C в течение 6 часов при каждой температуре. В работе представлены

результаты исследования образцов, прокаленных при конечной температуре 450°C.

Из анализа ИК спектров АОН-групп и адсорбированного СО следует, что в каналах использованного нами цеолита HZSM-5 содержится внекаркасный Al^{3+} , главным образом, в форме многоядерных гидроксокомплексов. Введенные в каналы цеолита ионы Co^{2+} взаимодействуют не только со структурными ОН-группами, но и с кислородным окружением внекаркасного алюминия. Совместно с данными ЭСДО сделан вывод о нескольких формах стабилизации ионов Co^{2+} в каналах цеолита. Так, впервые обнаружена стабилизация ионов Co^{2+} , введенных в каналы цеолита HZSM-5, внекаркасными атомами Al^{3+} вследствие взаимодействия между ними с формированием на стадии синтеза и термообработки катализаторов CoZSM-5 одномерных оксоалюминатов Co^{2+} , содержащих кобальт в тетраэдрическом кислородном окружении (Co^{2+}_{Td}) (последнее доказывается наличием в ЭСДО мультиплета п.п. 14500, 15000 и 16000 cm^{-1}). В общем случае в каналах цеолита ионы Co^{2+} стабилизируются в трех формах: в ионнообменных позициях; в виде одномерных алюминатов Co^{2+} , а также одномерных оксидных кластеров Co^{2+} . В ионно-обменных позициях и оксидных кластерах катионы Co^{2+} находятся в октаэдрическом кислородном окружении (Co^{2+}_{Oh}). Методом ЭСДО доказано, что в использованных нами условиях синтеза практически весь кобальт в модифицирующей компоненте содержится в двухзарядном состоянии.

Впервые количественно исследовано распределение кобальтсодержащей модифицирующей компоненты в поровом пространстве цеолита HZSM-5 в зависимости от суммарного содержания Co^{2+} . При содержании кобальта до 3.0 мас.% кобальтсодержащая модифицирующая компонента размещена преимущественно в микропорах (каналах) HZSM-5 в виде изолированных ионов Co^{2+}_{Oh} в ионнообменных позициях цеолита и в одномерных нанокластерах состава CoO и $CoAl_2O_4$. Дальнейшее увеличение содержания кобальта до 5.0 мас.% приводит наряду с заполнением микропор к частичному заполнению мезопористого пространства цеолита небольшим количеством трехмерных наночастиц CoO и $CoAl_2O_4$. Из сорбционных и ЭСДО данных впервые установлено, что эффективная плотность кобальтсодержащей модифицирующей компоненты, находящейся в поровом пространстве матрицы цеолита в 6 раз ниже плотности массивной фазы CoO .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-33107).

СД-33

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛЕНОК TiO_xN_y И HfO_xN_y

**Кручинин В.Н., Калинин А.В., Воронцов А.В.,
Алиев В.Ш.*, Атучин В.В.*, Могильников К.П.***

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 5, e-mail: kruch@catalysis.nsk.su*

**Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск,
пр-т Академика Лаврентьева, 13, e-mail: atuchin@thermo.isp.nsc.ru*

Оксид и оксинитрид титана в последнее время интенсивно исследуются как материалы, обладающие фотокаталитическими свойствами для создания на их основе тонких самоочищающихся покрытий [1]. Цель данной работы заключалась в исследовании оптических характеристик, химического состава и фотокаталитической активности тонких (<100 нм) пленок TiO_xN_y и HfO_xN_y .

Пленки оксинитридов титана и гафния выращивались методом ионно – лучевого распыления – осаждения (*Ion Beam Sputtering Deposition*) пучком ионов Ar^+ по методике, описанной ранее [2, 3]. Пленки наносились на пластины Si(100) 20x20 мм². Количество азота в пленках оксинитридов регулировалось соотношением азота и кислорода в газовой смеси в процессе распыления. Оптические характеристики (показатель преломления и коэффициент поглощения) и толщина пленок определялись с помощью спектрального эллипсометра «Спектроскан» в диапазоне длин волн 250-800 нм при решении обратной задачи эллипсометрии с использованием простой модели: подложка – однородная пленка – среда. Химический состав пленок исследовался на фотоэлектронном спектрометре VG ESCA-3. Запись фотоэлектронных спектров производилась с использованием немонахроматизированного излучения $MgK\alpha$ ($h\nu = 1253.6$ эВ), при этом применялось разложение спектров регионов $Ti2p$, $Hf4f$, $N1s$, $O1s$ на индивидуальные составляющие с вычитанием фона по методу Ширли. Фотокаталитическая активность пленок определялась в реакции полного окисления ацетона кислородом воздуха в проточно-циркуляционной установке по методике, описанной ранее [4].

Состав газовой смеси при синтезе и свойства полученных пленок вкратце приведены в таблице 1. Как показывают данные РФЭС, при увеличении содержания азота в исходной газовой смеси

содержание азота в пленках TiO_xN_y и HfO_xN_y также увеличивается (см. таблицу 1). Детальный анализ регионов $Ti2p$, $Hf4f$, $N1s$ выявил наличие 2-х компонент (см. рис. 1). Наличие компоненты при $E_{св.} = 396.6$ эВ (TiO_xN_y) и 395.7 эВ (HfO_xN_y) в регионе $N1s$ связано с образованием нитридных связей в пленках. Компонента с более высокой энергией связи – 399.3 эВ (TiO_xN_y) и 400.6 эВ (HfO_xN_y) по-видимому, связана с образованием азот-кислородных связей в структуре оксинитрида.

Таблица 1. Условия синтеза и свойства пленок TiO_xN_y и HfO_xN_y .

№ образца	Пленки TiO_xN_y				Пленки HfO_xN_y		
	1	2	3	4	5	6	7
Состав газовой смеси N_2/O_2 , %	0/100	92/8	97/3	100/0	0/100	96/4	100/0
Толщина пленки, нм	96.7	92.4	67.1	64.7	83.1	67.3	71.1
Содержание N в пленке, ат. %	0	1.69	3.25	5.96	0	3.62	7.30
Соотношение компонент $N1s$	-	2.24	1.31	0.53	-	1.17	0.39
Активность, нмоль/с.	0.25	0.3	0.27	0.27	0.23	0.22	0.19

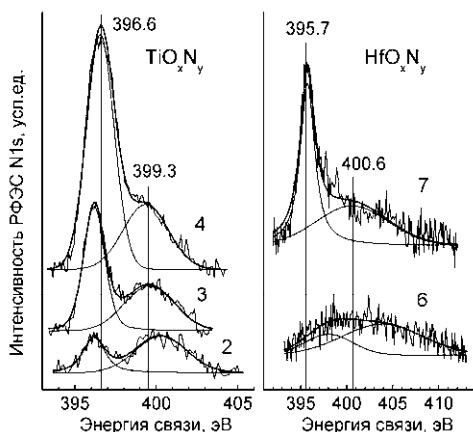


Рис. 1. РФЭС пленок, регион $N1s$. На рисунках цифры - номера образцов.

Все изученные пленки за исключением образцов 5 и 7 поглощают свет в коротковолновой области ($\lambda < 350$ нм), а образцы 3 и 4 – во всем исследуемом диапазоне длин волн: 250-800 нм; при этом с увеличением содержания азота в газовой смеси характерный вид зависимостей коэффициента поглощения света от

СД-33

длины волны для пленок TiO_xN_y плавно изменяется от «оксидной» кривой, (образец 1) к «нитридной» (образец 4) (см. рис. 2).

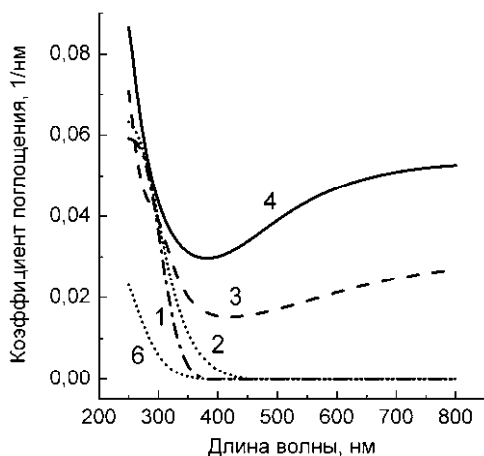


Рис. 2. Зависимость коэффициента поглощения пленок от длины волны.

Пленки TiO_xN_y и HfO_xN_y показали близкие значения фотокаталитической активности в реакции полного окисления ацетона кислородом воздуха ~ 0.25 нмоль/с. Оценка скорости очистки поверхности от органических загрязнений при этом составляет ~ 2.8 нм/мин., что позволяет рассматривать эти пленки как перспективные покрытия для фотокаталитической очистки поверхности от органических загрязнений.

Литература

1. Reyes-Garcia E.A., Sun Y., Reyes-Gill K., Raftery D. J. Phys. Chem. C., 2007, V.111(6), P.2738-2748.
2. Varasi M., Misiano C., Lasaponara L. Electronics and Optics, 1984, V.105, P.164-173.
3. Lee C.-C., Wei D.T., Hsu J.-C., Shen C.-H. Thin Solid Films, 1996, V.290-291, P.88-93.
4. Vorontsov A.V., Dubovitskaya V.P. J. of Catalysis, 2004, V.221, P.102-109.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА

Кукуева В.В.

*Черкасский институт пожарной безопасности,
Украина, Черкассы, ул. Оноприенко, 8, e-mail: kukueva@yahoo.com*

Одним из источников загрязнения окружающей среды является получение энергии путем сжигания природных топлив. В то же время, такое воспроизведение энергии служит главным фактором расцвета и благополучия промышленно развитых стран. Наибольшее количество энергии образуется двигателями внутреннего сгорания, которые обеспечивают работу современных транспортных средств. Основными загрязняющими компонентами, которые образуются в результате работы двигателей внутреннего сгорания оксиды азота и монооксид углерода (угарный газ). Более того, выделяются органические соединения. Эти факторы ведут к изменению состава земной атмосферы, что в свою очередь приводит к таким тяжелым последствиям, как глобальное потепление, кислотные дожди и т.д.

Однако, не только токсические загрязнители влияют на атмосферу Земли, но также такие газы как углекислый газ и оксид азота. Будучи относительно инертными, они могут быть преобразованы только каталитическим методом.

Одним из методов восстановления NO_x в окислительной среде является добавление избытка аммиака в отработанные газы (SCR метод – селективное каталитическое восстановление). Аммиак восстанавливается селективно NO_x до молекулярного азота в присутствии оксидов металлов в качестве катализаторов, в то же время избыток восстанавливается до азота и окисляется до NO_x кислородом. Восстановление NO аммиаком осуществляется следующим образом: $6\text{NO} + 4\text{NH}_3 = 5\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Используя добавки для восстановления NO_x эти изменения могут быть скомпенсированы дополнительным дозированием.

Концептуально иным подходом является хранение NO_x внутри катализатора (NSC). Это может быть достигнуто путем добавки к катализатора такого компонента, который образует нитриты и нитраты при взаимодействии с NO_x , например такое вещество как барий оксид. Несмотря на то, что почти весь накопленный материал превращается на нитриты и нитраты, накопительный компонент должен регенироваться. Это может быть достигнуто

СД-34

путем переключения двигателя на условия повышенной затраты топлива на короткий период. Обзор существующих систем контроля и очистки выхлопных газов от NO_x показал, что до сих пор отсутствует совершенный метод, который бы позволил сделать это качественно. Поэтому, необходимо дальнейшее изучение этой реакции, а также других элементарных реакций с участием азотсодержащих соединений.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНОЛА ДЛЯ МОБИЛЬНЫХ, СТАЦИОНАРНЫХ И ПОРТАТИВНЫХ ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Б.Н. Лукьянов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаверентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия
E-mail: lukjanov@catalysis.ru*

Количество автомобилей, загрязняющих ежедневно окружающую среду, достигает в мире 705 млн., а к 2050 году их будет в 3 раза больше, прежде всего за счет Китая [1]. С учетом того, что 97 % топлива для транспорта получают из нефти, необходимо сократить объемы ее потребления, чтобы снизить выбросы соединений углерода. В ближайшее десятилетие наибольший интерес будут представлять не новые автомобили с минимальным потреблением нефтепродуктов, а электромобили и водородные транспортные средства с экологически чистыми силовыми установками, например, «зеленые гидриды» [2]. При использовании водорода в топливных элементах автомобиля суммарный выброс парникового газа в пересчете на 1 км пути составит 110 г, для гибрида - 150 г, а для машины с двигателем внутреннего сгорания - 195 г. Для того, чтобы электрический ток в топливных батареях генерировался водородом, необходимо его доставить на автомобиль. Существуют два способа доставки водорода: 1) заправка в баллоны; 2) производство непосредственно на борту транспортного средства. Первый способ водородоснабжения в 2005 году продемонстрировали *Honda* и *Toyota* на прототипе автомобиля, преодолевшем 450 км с водородным баком под давлением 700 атм. Но так как количество водородных заправочных станций в мире мало (около 100 против 170 тысяч бензозаправок), то целесообразнее производить водород на борту автомобиля. Как только количество автомобилей с топливными элементами достигнет 25 % от общего числа, первый способ будет выгоднее второго [3].

Наиболее перспективным транспортным топливом для электромобилей является метанол. В данной работе, состоящей из двух частей, рассмотрены 1) процессы получения водорода и аппараты топливного процессора (риформеры) и 2) катализаторы получения водорода из метанола. Рассмотрены различные схемы топливных процессоров получения водорода для мобильных,

СД-35

стационарных и портативных энергоустановок на базе топливных элементов. Дан подробный анализ четырех основных процессов получения водорода из MeOH: декомпозиция, паровой риформинг, парциальное окисление, комбинированный (окислительный) риформинг. Приведены конструкции наиболее разработанных каталитических риформеров: традиционные риформеры паровой конверсии метанола с неподвижным слоем катализатора, петлевые пластинчатые и пластинчато – ребристые риформеры, риформеры с мембранным извлечением H_2 , микроканальные реактора, портативные микрориформеры для микротопливных элементов, проволочные реактора. Сделан патентный обзор по конструкциям риформеров. Проанализировано современное состояние разработок традиционных и перспективных катализаторов риформинга метанола, паровой конверсии водяного пара и селективного окисления монооксида углерода: бинарные и трехкомпонентные медно-цинковые катализаторы на Al_2O_3 , наноструктурированные медно-циркониевые и цинк-хромовый катализаторы, золотые катализаторы на TiO_2-MO_x , бинарные палладий-цинковые катализаторы, «каталитическая бумага» или Cu-Zn катализаторы на керамическом волокне, слоистые двойные гидроксидные катализаторы, высокотемпературные Ir и Ir-Pt биметаллические катализаторы, катализаторы селективного окисления CO, мембрана как катализатор риформинга метанола. Работа содержит более 180 литературных ссылок.

Литература

1. Д. Огден, Большие надежды. *В мире науки*, 1 (2007) 69-75.
2. Д. Ромм, Э. Фрэнк, Гибридные автомобили, *В мире науки*, 2 (2007) 82-86.
3. R.E. Stoll F. von Linde, Hydrogen – what are the costs?, *Hydrocarbon processing*, December (2000) 42-46.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ Co и Ni НА
ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ
СЕНСОРОВ К ОКСИДУ УГЛЕРОДА И ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ CO**

**Максимович Н.П., Никитина Н.В., Матушко И.П.,
Рипко А.П., Яцимирский В.К.**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, ул. Владимирская, 64, Украина, 01033,
E-mail: nellymax@univ.kiev.ua*

Оксид углерода является токсичным газом. Для контроля его содержания в воздухе широкое применение нашли адсорбционно-полупроводниковые сенсоры, основным газочувствительным материалом которых является SnO₂.

Целью данной работы является изучение влияния добавок оксидов Co и Ni на чувствительность сенсоров к CO и на каталитическую активность соответствующих сенсорных материалов в реакции окисления CO.

Сенсорные материалы готовили соосаждением гидроксидов олова и сурьмы с последующим спеканием осадка в атмосфере воздуха с конечной температурой 700°C. Катализаторы на основе сенсорных материалов готовили пропиткой их солянокислыми растворами Co или Ni определенных концентраций с последующим спеканием при 590°C. При изготовлении сенсоров на миниатюрные керамические платы, имеющие нагреватель, наносили сенсорные материалы, пропитанные растворами Co или Ni, которые также спекали в атмосфере воздуха при 590°C.

Содержание Co или Ni в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Величину поверхности образцов измеряли методом тепловой десорбции аргона.

Чувствительность сенсоров определяли величиной отношения электрического сопротивления сенсора на воздухе (R₀) к его сопротивлению в смеси воздуха с оксидом углерода (R_{газ}). Каталитическую активность образцов измеряли на установке проточного типа при атмосферном давлении в избытке кислорода. Анализ CO проводили на хроматографе GC-14B (SHIMADZU, Япония).

Экспериментально установлено, что при приготовлении сенсорного материала, с увеличением концентрации пропиточного

СД-36

раствора, количество металла в образце возрастало и все образцы имели, примерно, равные величины поверхности ($20 \text{ м}^2/\text{г}$), близкие к поверхности не пропитанного SnO_2 .

Исследования показали, что введение добавок оксидов Co и Ni увеличивало как чувствительность сенсоров к CO , так и каталитическую активность соответствующих сенсорных материалов. Зависимости чувствительности сенсоров и степени превращения CO от концентрации введенного металла имели экстремальный характер и для Co и Ni при различных температурах сенсоров и катализаторов. Причем максимумы величины чувствительности для сенсоров с добавками как Co так и Ni , приходились на такие концентрации Co или Ni , которым соответствовали катализаторы окисления CO , самые активные из исследованных сенсорных материалов.

Полученные данные указывают на то, что чувствительность сенсора определяется катализатором, образующимся на поверхности сенсорного материала. Действительно, рост чувствительности сенсоров, наблюдаемый при введении оксидов металлов в SnO_2 , связан с повышением скорости катализа. Последняя, вероятно, определяется увеличением количества хемосорбированного кислорода за счет дополнительно образованных кислородных вакансий на границах зерен введенного металла и SnO_2 . В пользу этого свидетельствует и рост электрического сопротивления сенсора на воздухе при добавлении как Co так и Ni . При дальнейшем увеличении содержания Co или Ni , достигается, вероятно, максимальная длина границы зерен оксида металла и SnO_2 и, как установлено экспериментально, максимальной является и скорость катализа и чувствительность соответствующих сенсоров. Дальнейшее возрастание концентрации как Co так и Ni в сенсорном материале приводит к понижению степени превращения CO в реакции его окисления и к уменьшению чувствительности соответствующих сенсоров, что вероятно, связано с агрегацией зерен вводимых добавок, их укрупнением и связанным с этим уменьшением длины границы зерен, на которой происходит хемосорбция кислорода, отвечающая за протекание катализа на поверхности сенсорного материала.

Сравнение активности оптимальных катализаторов и сенсоров показало, что катализаторы и соответствующие сенсоры с добавками Co являются более активными и чувствительными чем с добавками Ni . Это согласуется с данными о большей активности оксидов кобальта, чем никеля в реакции окисления оксида углерода в избытке кислорода.

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ И ЛОМА ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА

Малышев В.В.***, Габ А.И.***, Астрелин И.М.**,
Трамшек М.***, Горешник Е.***

*Открытый международный университет развития человека
«Украина», Киев, Украина, malyshev@vmurol.com.ua

**Национальный технический университет Украины «Киевский
политехнический институт», Киев, Украина

***Институт Джозефа Стефана, Любляна, Словения

С целью возвращения в производство ценных компонентов ТС необходимо изыскивать возможность вторичной переработки отходов, содержащих эти компоненты. Значение стационарного потенциала электрода из ВК-6 в 1.25 М растворе H_3PO_4 составляет $(-0.32-0.34)$ В (относительно насыщенного каломельного электрода) и находится между значениями стационарных потенциалов своих компонентов: кобальта $(-0.55-0.57)$ В и карбида вольфрама $(-0.09-0.11)$ В. На поляризационных кривых электрода из ВК-6 отчетливо наблюдается три участка. На первом $(-0.30-0.05)$ В значения логарифма плотности тока увеличиваются линейно с ростом потенциала. При значениях потенциала -0.02 В ток резко падает и остается практически постоянным, пока потенциал не возрастает до 0.70 В (участок II). При дальнейшем повышении потенциала ток снова экспоненциально возрастает (участок III). Анодное растворение штабиков ВК-6 осуществляли в потенциостатическом режиме при значениях потенциала, соответствующих первому участку потенциостатической кривой. На шлифе поперечного сечения штабика ВК-6, можно выделить две зоны. Наблюдаемая граница разделяет основу, не подвергшуюся растворению, от частично растворенного слоя. Согласно результатам рентгенофазового анализа подвергшийся растворению слой состоит из фазы WC. Кобальт и вольфрам в ней не обнаружены. Эти данные подтверждают и результаты микрорентгено-спектрального анализа. Содержание вольфрама в растворенном слое соответствует его массовому содержанию в карбиде. С ростом потенциала возрастает скорость растворения кобальта и вольфрама и массовое соотношение $Co|W$ в совместном содержании растворенных металлов. При потенциалах положительнее 0.70 В на анодной поверхности наблюдается выделение газа. Согласно результатам хроматографического

СД-37

анализа он идентифицирован как углекислый газ CO_2 . Анализ растворов после анодного растворения сплавов и результаты металлографического, рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализов позволяют утверждать, что на участке I поляризационной кривой селективно растворяется фаза Co-W, оставляя в штабике зерна WC. Процесс растворения при этом можно представить в виде выражений: $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{e}$ ($E^0 \approx -0.59 \text{ В}$); $\text{W} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}$ ($E^0 \approx -0.12 \text{ В}$). Содержание вольфрама в совместной массе растворенных металлов составляет 11.3-14.2 %, что соответствует данным его растворимости в металлическом кобальте. Следует также отметить, что основная часть анодного тока отвечает растворению кобальта. Селективное растворение фазы Co-W может быть применено для переработки лома твердых сплавов, матриц отработанного бурового и режущего инструмента. При этом желательно, чтобы отделение кобальта от карбида осуществлялось при как можно меньшем расходе энергии. После растворения фазы Co-W остаток карбида вольфрама после измельчения повторно пригоден к использованию в производстве твердосплавного инструмента. Данная работа частично финансирована Министерством науки и образования Украины в рамках программы украинско-словенского сотрудничества на 2007-2008 гг.

ПУТИ СНИЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ С ТЕПЛОЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Мамедов Э.М., Касимов Р.М., Абдуллаев Г.Н.

*Институт химических проблем Национальной Академии Наук
Азербайджана, Баку, пр. Гусейн Джавида, 29, e-mail: baku@bk.ru*

Меры по снижению загрязнения атмосферной среды от попадания в нее вредных промышленных выбросов является в настоящее время одной из важнейших экологических задач. Известно, что основная доля таких загрязнений создаются тепловыми электростанциями (ТЭС), на которых в результате процессов сжигания мазута или природного газа в потоке воздуха образуются оксиды азота и другие вредные вещества.

Одним из способов снижения содержания оксидов азота в продуктах горения является частичный возврат в камеру горения выходных дымовых газов. Однако, условия рециркуляции выходных газов и степень ее влияния на содержание оксидов азота в продуктах горения недостаточно изучены.

В данной работе приведены результаты исследования влияния рециркуляции выходных газов на процесс горения природного газа и мазута.

Исследования были выполнены на лабораторной установке, на которой предусматривалась возможность возврата части выходного газа в подводящие потоки топлива и воздуха. Скорости подачи топлива, воздуха и рециркулятора в камеру сгорания контролировались расходомерами струйного типа. Содержание оксидов азота определялось хроматографическим методом с применением хроматографа ГХ-4. Результаты проведенных исследований позволили найти условия рециркуляции выходных газов, соответствующие оптимальному протеканию процесса горения с пониженным выходом в продуктах горения оксидов азота. Установлено, что рециркуляция дымовых газов до 20% от его выхода в поток топлива приводит к снижению на 36% содержания оксидов азота в продуктах горения. Однако, более лучшие, до 46% показатели снижения содержания оксидов азота в продуктах горения при тех же процентах рециркуляции достигаются при одновременной подачи рециркулятора в топливо и воздух.

СД-39

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОЧИСТКИ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ОКСИДА УГЛЕРОДА ГАЗОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТИЛДИОКСАНА

Мельникова Н.Е., Комина С.В., Головки Л.В.

ООО «Тольяттикаучук», Тольятти, ул. Новозаводская, 8

В процессе получения изопрена разложением диметилдиоксиана (ДМД) при выжиге кокса с катализатора образуются газы регенерации (паро-газовая смесь), содержащие вредные органические примеси (ДМД, триметилкарбинол, диметилвинилкарбинол, метилдигидропиран, изобутенилкарбинол, формальдегид) и оксид углерода, выбрасываемые в атмосферу и загрязняющие воздушный бассейн промплощадки и города.

В Центральной заводской лаборатории ООО «Тольяттикаучук» проведена работа по разработке способа очистки газов регенерации путем глубокого окисления органических примесей и оксида углерода до диоксида углерода и воды. Выбран катализатор для процесса дожигания, алюмомеднохромовый оксидный ИКТ-12-8 производства АО «Катализатор» г.Новосибирск, и подобраны оптимальные параметры процесса, обеспечивающие практически полную очистку газов регенерации.

Процесс внедрен в производство. Степень очистки газов регенерации в процессе эксплуатации катализатора установлена:

- от органических примесей более 95 % (до очистки ХПК в водном конденсате газов регенерации – 2500 мг O_2 / л, после очистки ХПК в водном конденсате газов регенерации – 100 мг O_2 / л);
- от оксида углерода более 97 % (до очистки содержание СО в газах регенерации – 3 % об., после очистки содержание СО в газах регенерации – 0,1 % об. или 1-2 г/сек).

Внедрение процесса дожигания примесей, содержащихся в газах регенерации, позволило значительно очистить воздушный бассейн предприятия и города от вредных органических примесей и оксида углерода.

О ВОЗМОЖНОСТИ МЕЖОТРАСЛЕВОГО КОМПЛЕКСНОГО РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ

Мехтиев Д.С.

*Национальная Академия Авиации, Баку, Азербайджан, Az-1045,
поселок Бина, 25-ый км, mail@naa.edu.az*

В добыче, подготовке, очистке, первичной и более глубокой переработке углеводородного сырья (природный и попутные газы, различные по составу газовые конденсаты и нефти) широкое применение получили природные и синтетические неорганические материалы. Однако, эти эффективные и селективные материалы, исчерпав свои ценные свойства, вскоре превращаются в отходы соответствующих производств и требуют, если не утилизации, то для решения экологических проблем некоторых затрат на выделение транспорта, сбор, складирование, либо захоронение, нередко на достаточно удаленных, специально выделяемых местах.

Учитывая не редкость возникновения подобных проблем, огромное и непосредственно практическое природоохранное значение имеют предпринимаемые в последние десятилетия исследования в области разработки научных основ и эффективных конкретных практических предложений по созданию высокоселективных технологических процессов переработки, а также утилизации вторичных материальных ресурсов нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической, пищевой и других важных отраслей промышленного производства.

Особый интерес представляет принятие комплексных решений конкретных, и в то же время взаимосвязанных, проблем экологического, энергетического и экономического характера в отраслях народного хозяйства. Использование инженерных, хозяйственных подходов к решению конкретных проблем, а в последствии и отказ в общегосударственном масштабе от экстенсивного развития народного хозяйства, применение современных технологий позволит и позволяет развивать народное хозяйство в направлении, сочетающем эффективность производства с повышением ее экологичности.

Известно, какое важное место в народном хозяйстве и технике имеют различные виды нефтяных масел. Они выпускаются на специализированном нефтеперерабатывающем заводе, на базе Бакинской нефти, в значительных количествах и представляют собой одну из статей экспорта экономики республики.

СД-40

В очистке, фильтрации нефтяных масел используются природные алюмосиликаты. После их использования в очистке масел они представляют собой землисто-чёрную глиномассу, в порах которой адсорбированы разветвленные объемные химические соединения, такие как замещенные нафтеновые, ароматические и смолистые вещества. Соотношение окислов кремния, алюминия, железа, кальция, калия, магния и натрия последовательно уменьшается в этом ряду от 42% до 1%.

В адсорбированном состоянии в алюмосиликате содержится 20 – 30 процентов нефтепродукта. После того, как в результате очистки нефтепродуктов на природном алюмосиликате набирается достаточно большое количество остаточного продукта фильтрации, его вывозили с территории предприятия (через весь город) на место его складирования, находящемся на удалении более чем 20 км от завода.

Нами была опробована возможность использования этого отхода в качестве компонента сырья, применяемого для изготовления строительного материала – керамзитового гравия. Были установлены такие соотношения компонентов сырья и отхода производства нефтяных масел, при которых качество получаемого керамзитового гравия удовлетворяет требованиям к ним.

Было установлено, что при введении в основную сырьевую смесь для изготовления керамзита 1,5 – 2,5 % этого отхода возможно получение гравия с пониженным водопоглощением, а также количеством зерен керамзита с коэффициентом формы $>2,5$.

Керамзит, полученный на базе отхода производства нефтяных масел, то есть с органоминеральной добавкой, имеет и удовлетворительную насыпную плотность 400 – 430 кг/м³, не говоря о том, что топлива в процессе его изготовления благодаря наличию углеводородов в органоминеральном компоненте требуется несколько меньше.

С учетом значительно более близкого расположения самого завода строительных материалов к нефтеперерабатывающему заводу, где образуется указанный выше отход, одновременно снижаются и транспортные затраты, отпадает необходимость в отдаленном складировании отходов и, тем самым, уменьшается экологическое загрязнение окружающей среды.

Таким образом, получение отвечающего требованиям отрасли керамзитового гравия по данной схеме являет собой пример возможности межотраслевого комплексного решения важнейшей из проблем современности – экологической.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО ОКСИДОВ ТАНТАЛА, ЦИРКОНИЯ И МАГНИЙ-ФЕРРИТОВ

Михаленко И.И.*, Ягодковская Т.В.**, Эюбова С.М.***,
Ягодковский В.Д.*

**Российский университет дружбы народов,
Москва, 117198, ул. Миклуха-Маклая, 6, imikhalenko@mail.ru*

***МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет*

****Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева,
Баку, Азербайджан*

Для разработки эффективных катализаторов нейтрализации СО на основе нанесенных металлов платиновой группы и оксидов широко используется варьирование их состава, способа приготовления и обработок. Для активации поверхности перспективно использовать синтез катализатора в плазме и/или его предварительную плазмохимическую подготовку.

В данной работе изучали влияние обработки оксидов тантала и циркония в низкотемпературной плазме кислорода на конверсию СО в режиме нагрева и охлаждения катализатора в интервале 323-673 К в смеси $CO/O_2=2$, а также активность ферритного катализатора и роль его магнитного состояния в реакции $CO + O_{адс.}$

Активность Ta_2O_5 существенно ниже активности ZrO_2 , однако после плазмо-химической обработки (ПХО) она увеличивается, а температурная область снижается на 150° . Рост активности Ta_2O_5 не сопровождается изменением энергии активации реакции E_a (табл.1) и связан с увеличением числа активных центров и разрыхления поверхности, так как $S_{уд}$ после ПХО в 1,5 раза выше, по сравнению с исходным Ta_2O_5 .

Табл. 1. Характеристики окисления СО на оксидах до (1) и после (2) ПХО, и на компактном (3) и нанесенном на $\gamma-Al_2O_3$ (4) Mg-феррите

Состояние	Ta_2O_5		ZrO_2		$xMgOyFe_2O_3$	
	1	2	1	2	3	4
E_a , кДж/моль*	65	70	65 (90)	85 (70)	85	53
$T_{50\%}$ и $T_{100\%}$, $^\circ K$	- -	603 -	513 533	533 598	600 658	600 648

* Энергии активации реакции определены для области температур с конверсией ниже 25%, значения в скобках (\downarrow) - режим охлаждения катализатора.

СД-41

После ПХО активность ZrO_2 уменьшается и сохраняется температурный гистерезис «против часовой стрелки» – расхождение кривых «выход CO_2 -температура» режима нагрева и охлаждения (у Ta_2O_5 гистерезиса нет). На аррениуссовских зависимостях имеются изломы: при температурах ниже $T^*=318-433$ К значение $E_a = 13-15$ (состояние 1) и 33 кДж/моль (состояние 2). В случае образцов Pd^{+2}/ZrO_2 две температурные области протекания реакции с различными значениями E_a имеются только у образцов, не подвергавшихся ПХО. Значение E_a снижается с увеличением содержания палладия. Синтезированные в кислородной плазме нанесенные катализаторы Rh^{+3} (1% вес.) имели $T_{100\%} = 573$ К и $T_{50\%} = 543$ К, которые снижались на 25-30° при введении Ce и Gd. Восстановление в H_2 этих образцов уменьшает значения $T_{50\%}$ и $T_{100\%}$ на 150°.

Магний-ферритные катализаторы содержали фазу MgO и шпинельную фазу феррита $MgFe_2O_4$ (данные РФА) с точкой Кюри ~593 К (данные ФР). Активность и значения температур 50% и 100%-ной конверсии CO образцов 3 и 4 отличаются мало, несмотря на различие в удельной поверхности в 5 раз ($S_{уд}, м^2/г$ – 16 и 76). С ростом содержания шпинельной фазы выход CO_2 увеличивается.

Было установлено, что кинетические характеристики реакции адсорбированного кислорода с CO различны для ферро- и парамагнитного состояний и зависят также от количества железа в образце (низкое – 5 ат.% и высокое – 40 ат.%). Предполагаемые схемы реакции, основанные на экспериментальных данных (порядки по CO и $O_{адс.}$ при температурах ниже и выше точки Кюри) и уравнения скорости представлены в табл.2.

Табл. 2. Анализ схемы реакции $CO+O_{адс}$

Ферромагнитное состояние	Парамагнитное состояние
$CO_r + s \leftrightarrow CO-s$ (K) $CO_r + s^* \leftrightarrow CO-s^*$ (K') $CO-s + O-s^* \rightarrow CO_2-s + s^*$ (k_2) или $CO-s + O-s^* + s \rightarrow CO_2-s + s^* + s$ $CO_2-s \rightarrow CO_2 + s$ (k_3)	$CO_r + s \leftrightarrow CO-s$ (K) $CO-s + O-s^* \leftrightarrow CO_2-s + O-s^*$ (k_2) $CO_2-s \rightarrow CO_2 + s$ (k_3) $O_{реш.} + s^* \rightarrow O-s^*$ (k_3)
$W = k_2 K [s]_0 \frac{P_{CO}}{(1 + K p_{CO})^2} [O - s^*]$	$W = k_2 K \frac{P_{CO}}{(1 + K p_{CO})} [O - s^*]$

При изменении магнитного состояния изменяется лимитирующая стадия (выделена жирным шрифтом). Ниже точки

СД-41

Кюри энергия активации реакции $\text{CO} + \text{O}_{\text{адс}}$ равна 44 кДж/моль, а выше 22 кДж/моль, если содержание железа 5 %. Для образца с 40% Fe значение постоянно во всем изученном температурном интервале (373-673 К). Предполагается, что решеточный кислород не участвует в реакции при $T < T_{\text{Кюри}}$. В парамагнитном состоянии обменное взаимодействие во фрагментах шпинельной структуры $\text{Fe}^{+3} - \text{O}_{\text{реш.}} - \text{Fe}^{+3}$ отсутствует, поэтому связь $\text{O}_{\text{реш.}}$ ослабляется и его переход на центры s^* облегчен.

Таким образом, активность оксидов изменяется после плазмохимической обработки и при изменении магнитного состояния ферритного катализатора.

СД-42

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ
ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ**

Чебыкин В.В., Соловьев С.Н., Мухин В.М., Крайнова О.Л.

*ОАО «Электростальское научно-производственное объединение
«Неорганика», 144001 Электросталь, ул. К. Маркса, 4,
E-mail: neorg.el@mail.ru*

В настоящее время очистка воздуха от вредных газов и паров, в том числе и отравляющих веществ (ОВ), представляет собой стремительно развивающуюся область каталитических технологий. Причем на этом пути могут быть решены две задачи: защита окружающей воздушной среды и очистка воздуха, поступающего в защитные сооружения. Особой сферой таких каталитических технологий являются индивидуальные средства защиты органов дыхания – противогазы, причем в связи с увеличением техногенных аварий их роль постоянно возрастает.

Безусловно, важнейшими элементами указанных выше каталитических процессов являются сами катализаторы, от эффективности которых зависит время защитного действия процесса.

В работе рассмотрены пути формирования пористой структуры активных углей – основы катализаторов и каталитических комплексов на поверхности пор угля. Проведен поиск наиболее перспективных каталитических добавок для очистки воздуха от плохо сорбирующихся ОВ – типа хлорциана.

Показано, что бесхромовые катализаторы на основе специальных активных углей имеют высокую стабильность, что повышает их защитные свойства в условиях равновесного увлажнения и искусственного старения.

Новая технология бесхромовых катализаторов защищена патентом РФ № 2228902.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ АЭРОЗОЛЯХ

Образовский Е.Г.

ООО «Химполитех», 630060 Новосибирск, Зеленая Горка, 1,
Новосибирский госуниверситет, 630090 Новосибирск,
Университетский пр. 1, e-mail: e_obrazovskii@ngs.ru

Рентгенофлуоресцентный анализ находит широкое применение как экспрессный метод аналитического контроля антропогенных загрязнений, в частности при анализе выбросов в атмосферу [1]. Пробы промышленных аэрозолей, отобранные на фильтр, характеризуются сильной неоднородностью распределения определяемых компонентов и для обеспечения точности анализа необходимо проведение дополнительных исследований.

В предлагаемой методике отбор проб промышленных аэрозолей осуществлялся на фильтры АФА-10 путем прокачки 0,3–5 м³, в зависимости от степени загрязнения воздуха, с помощью электроасpirатора ОП-221 ТЦ. Фильтры анализировались с помощью рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра на основе полупроводникового детектора из сверхчистого германия (ORTEC, модель 1013-10190) с энергетическим разрешением 0,5 КэВ по линии 59,54 КэВ, спектрометрического усилителя модель (ORTEC, модель 472A) и многоканального амплитудного анализатора АМА-02Ф1. Для возбуждения характеристического рентгеновского излучения элементов с большим атомным номером (таких как Та, W, Re, Pb) использовался источник ¹⁰⁹Cd, позволяющий возбуждать не только L-серию за счет испускания источником рентгеновского излучения Ag K α , но и K-серию за счет гамма-излучения с энергией 88,0 КэВ. Использование германиевого детектора позволяет с высокой эффективностью регистрировать K α -линии указанных элементов.

Основным источником погрешностей служит микроабсорбционная неоднородность отобранного на фильтр материала, которая приводит к сильной зависимости рентгеновской флуоресценции определяемых элементов от размера частиц. Теоретически этот эффект может быть учтен путем усреднения степени ослабления возбуждающего и характеристического рентгеновского излучения при прохождении через гетерогенную среду и предложено большое количество теоретических моделей той или иной степени полноты и адекватности. Общим для всех

СД-43

моделей является то, что наибольшие поправки на неоднородность поглощения возбуждающего и характеристического рентгеновского излучения возникают при значениях фактора $\mu R \sim 1$, где μ - линейные коэффициенты поглощения возбуждающего и характеристического рентгеновского излучения частицами, содержащими определяемые компоненты, с характерным линейным размером R.

Однако для практического применения теоретических моделей необходимо располагать информацией о распределении по размерам частиц. При определении тяжелых металлов с использованием в качестве аналитической линии K-серии рентгеновского излучения значение фактора μR значительно меньше (для элементов Ta, W примерно в 50 раз), чем при использовании L-серии и позволяет таким образом избежать данного источника погрешностей даже при большой нагрузке фильтров и, кроме того, оценить пригодность теоретических моделей. Правильность предложенной методики оценивалась путем сопоставления результатов с данными атомно-спектральных методов анализа.

Литература

1. Смагунова А.Н., Гуничева Т.Н., Карпукова О.М., Козлов В.А. Заводская лаборатория, 1993, Т. 59, № 4, С.20

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ «ЗЕЛеноЙ ХИМИИ» ДЛЯ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

З.П. Пай, П.В. Бердникова

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
630090 Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5;
Факс: 8(383)330 80 56; E-mail: zpai@catalysis.nsk.su*

В настоящее время разработка экологически сбалансированных химических процессов является своеобразным «долгом» химиков исследователей занимающихся созданием новых подходов к синтезу сложных органических соединений. Большинство существующих производств тонкого органического синтеза, как правило, являются многостадийными процессами, дающими большое количество отходов – сырьевой индекс превышает 2 (на 1 кг продукта / 2 кг сырья). Экономии сырья, энергии, человеческих ресурсов позволяет обеспечить применение для этих целей метода межфазного катализа (МФК) в двухфазных растворах [1]. Последние достижения в области МФК, связаны с разработкой бифункциональных систем, обладающих свойствами металлокомплексных и межфазных катализаторов.

Во многих случаях, используя двухфазные растворы, *органическая фаза – водная фаза*, метод МФК позволяет:

- уменьшить количество технологических стадий. Появляется возможность проведения синтеза в одном реакторе (методы «one pot»-синтезов);
- снять обычные требования проведения органических реакций в гомогенных, часто «абсолютных», т.е. тщательно высушенных средах;
- отказаться от использования опасных реагентов, например, органических растворителей (когда роль органической фазы может выполнять субстрат); замена взрывоопасных окислителей, таких как органические гидроперекиси и т.п.;
- снять задачу выделения катализатора, в случаях, когда продукт и катализатор находятся в разных фазах двухфазного раствора, либо когда получаемый продукт переходит в твердую или парообразную фазу.

В последние 20 лет растущий интерес к этой области катализа во многом обусловлен созданием большого круга полиоксометаллатных (ПОМ) гомогенных катализаторов и каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов (ППОМ) [2], применяемых в сочетании с катализаторами

ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В.,
Кашкин В.Н., Полункин Я.М.*, Носков А.С.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, pav@catalysis.ru*

**ТНК – ВР, Москва, ул. Арбат, 1*

Ужесточение требований к качеству дизельных топлив является общемировой тенденцией. Особое внимание уделяется содержанию серы в топливах, так как удаление гетероциклических соединений, в состав которых входит сера, приводит к снижению содержания диоксидов серы и углерода, твердых частиц в отработавших газах и уменьшению расхода топлива. Снижение содержания серы с 0,05 до 0,035 % приводит к уменьшению содержания твердых частиц в отработавших газах на 7-12%. В Европе уже в 1991 году введена и постепенно ужесточается спецификация на дизельные топлива. Вслед за европейскими странами в 2006 году в России внесен на рассмотрение федеральный закон «Специальный технический регламент о требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам». Согласно которому, содержание серы в дизельном топливе с 2009 г не должно превышать 500 ppmw, с 2010 – 350 ppmw (Евро-3), а с 2014 – 50 ppmw (Евро-4).

Получение малосернистых дизельных топлив на отечественных катализаторах гидроочистки (PK-231 Co, PK-720, GM-85 Co, НКЮ-220) возможно при значительном ужесточении условий проведения процесса – увеличении температуры, давления и расхода водорода, уменьшении расхода сырья. Такое изменение условий процесса влечет за собой необходимость реконструкции, которая для типовой установки ЛЧ-24 оценивается в 60-80 млн \$ [1].

В связи с этим более перспективным является разработка и использование новых эффективных катализаторов, которые позволяют получать дизельные топлива европейского уровня на существующих отечественных установках гидроочистки. В рамках этой стратегии в 2006 году в Институте Катализа СО РАН, был разработан катализатор глубокой гидроочистки дизельных фракций ИК-ГО-1, использование которого позволяет получать дизельные топлива с содержанием серы 50 ppm [2].

СД-45

Целью данной работы является определение условий эксплуатации катализаторов нового поколения ИК-ГО-1, позволяющих получать дизельные топлива, соответствующие стандарту Евро-3 и Евро-4 на существующих отечественных установках гидроочистки.

В работе были выполнены эксперименты по исследованию влияния различных технологических параметров (T , P , объемной скорости потока) на остаточное содержание серы в гидрогенизате при гидроочистке прямогонной дизельной фракции с достаточно высоким содержанием серы – 1,05% вес. Математическая обработка экспериментальных данных позволила оценить порядок реакции по серосодержащим веществам, наблюдаемую константу скорости и энергию активации. На основе полученных результатов выполнен расчет зависимости остаточного содержания серы в сырье от рабочих условий для катализатора ИК-ГО-1 (рис.1). Расчеты показали, что при начальном содержании серы в сырье 1.05 % вес., отношении $H_2/DT=300$ и объемной скорости подачи сырья 2 ч^{-1} температура слоя, необходимая для достижения остаточного содержания серы 50 ppm составляет $344 \text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 3.5 МПа и $340 \text{ }^\circ\text{C}$ при давлении 5.4 МПа.

Полученные результаты, свидетельствуют о том, что катализатор ИК-ГО-1 значительно превосходит по своей активности все существующие катализаторы гидроочистки отечественного производства и позволяет получать дизельные топлива с остаточным содержанием серы менее 50 ppm из прямогонных дизельных фракций в рабочих условиях, соответствующих проектным для установок типа Л-24.

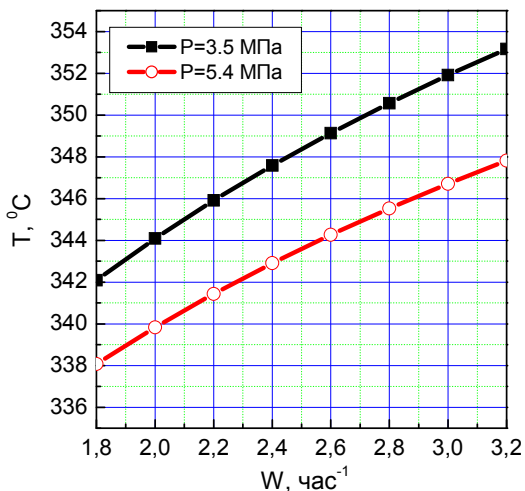


Рис. 1. Расчетная зависимость температуры слоя, необходимой для достижения остаточного содержания серы в сырье 50 ppm от объемной скорости. $S_0=1.05 \text{ } \%$ вес, $H_2/DT=300$, катализатор – ИК-ГО-1.

Литература

1. А.И. Ёлшин, Р.Р. Алиев, В.П. Томин, С.Г. Крацук – ХТТМ, 2005, №3, с. 15-17.
2. А.С. Носков, Г.А. Бухтиярова, А.С. Иванова, О.В. Климов, А.В. Пашигрева, Я.М. Полункин, Г.М. Шрагина, В.В. Карельский, Новое поколение отечественных катализаторов гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива, 7-ой Международный форум «Топливо-энергетический комплекс России», 10-12 апреля 2007 г, г. Санкт-Петербург, стр. 245-248.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ СОСТАВА $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$,
ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ КИСЛОРОДНОЙ ЕМКОСТЬЮ**

**Порсин А.В.¹, Данченко Н.М.¹, Шнейдер М.Б.¹,
Смирнов М.Ю.², Бухтияров В.И.²**

¹ФГУП Уральский электрохимический комбинат,
Новоуральск, ул. Дзержинского, 2, uvm88@uiep.ru

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, vib@catalysis.ru

Твердые растворы со структурой флюорита на основе оксида церия получили широкое применение в катализаторах нейтрализации выхлопных газов автомобилей благодаря способности аккумулировать или выделять кислород в зависимости от давления кислорода в газовой фазе. Это свойство позволяет компенсировать циклическое изменение содержания кислорода в газовом потоке из двигателя внутреннего сгорания, обеспечивая одновременное протекание окислительных и восстановительных реакций на катализаторе.

В работе исследован ряд оксидных материалов состава $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ с содержанием Pr от 0.1 до 0.5. Образцы $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ были получены осаждением из слабых растворов (20-30 г/л) соответствующих азотнокислых солей при добавлении к ним 25% раствора аммиака.

Полученные образцы были охарактеризованы методами БЭТ, РФА, ПЭМ и РФЭС. Исследование кислородной емкости образцов $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ проведено методом температурно программируемого восстановления (ТПВ) водородом и в реакции окисления CO *in situ* при 400 °С на катализаторах, полученных смешением $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ с Pt/Al₂O₃ с последующим нанесением на кордиеритовый носитель сотовой структуры. При испытаниях в окислении CO были использованы образцы $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$, предварительно состаренные при 1050 °С.

По результатам РФА, образцы имеют структуру флюорита. По данным РФЭС, поверхность образцов $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ обогащена празеодимом. В отличие от чистого CeO₂, в котором доля восстановленных состояний Ce³⁺ составляет ~10-15%, в образцах, содержащих празеодим, практически весь церий находится в состоянии окисления Ce⁴⁺, но, в то же время, примерно 10% празеодима присутствует в восстановленном состоянии Pr³⁺. По-видимому, благодаря значительной концентрации Pr³⁺ и, соответственно, кислородных вакансий имеет место увеличение

параметра решетки в твердом растворе $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}$ по сравнению с чистым CeO_2 .

Методом ПЭМ установлено, что морфология частиц в образцах зависит от соотношения Pr и Ce. В образце с $x = 0.85$ кристаллиты имеют изометричную форму с размером 30-50 нм. В образце с увеличенным содержанием Pr ($x = 0.5$) помимо изометричных частиц присутствуют частицы игольчатой формы с длиной до 1000 нм и поперечным размером 30-50 нм. По данным микрозондового анализа, состав частиц изометричной формы обогащен церием, в то время как игольчатые частицы характеризуются отношением Pr:Ce ~ 1:1.

Данные ТПВ показывают (табл.), что введение Pr дает увеличение суммарной степени восстановления смешанного оксида $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ и снижение температуры восстановления катионов в объеме образца (2 пик), что связано с более легким восстановлением катионов Pr. С увеличением содержания Pr наблюдается значительное увеличение как общего количества поглощаемого водорода, так и количества водорода, поглощаемого в диапазоне до 500 °C (табл.).

Таблица. Данные ТПВ

Образец	Общее поглощение H_2 , ммоль/г	Доля восстан. катионов	1 пик (< 500 °C)		2 пик (500-900 °C)	
			T, °C	Поглощение H_2 , ммоль/г	T, °C	Поглощение H_2 , ммоль/г
CeO_2	0.95	0.32	400	0.09	820	0.86
$\text{Ce}_{0.85}\text{Pr}_{0.15}\text{O}_2$	1.19	0.41	470	0.34	700	0.85
$\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$	1.85	0.64	445	1.26	520	0.59

Кислородная емкость образцов $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$, измеренная в реакции окисления CO, с увеличением содержания Pr также значительно возрастает, так, например, для образца состава $\text{Ce}_{0.5}\text{Pr}_{0.5}\text{O}_2$ кислородная емкость в ~ 8 раз выше, чем для CeO_2 .

В работе обсуждается связь между особенностями структуры, химического состава и распределения Pr и Ce в исследованных образцах, с одной стороны, и демонстрируемой ими кислородной емкостью, с другой стороны.

Благодаря тому, что исследованные в работе материалы $\text{Ce}_x\text{Pr}_{1-x}\text{O}_2$ наряду с большой кислородной емкостью обладают высокой температурной устойчивостью, они могут оказаться перспективными при использовании в качестве компонента катализаторов нейтрализации выхлопных автомобильных газов.

СД-47

ВЫБОР МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПОКАЗАТЕЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ МЕДЬЮ

Портнова А.В., Вольхин В.В.

*Пермский государственный технический университет,
Пермь, Комсомольский пр., 29а, E-mail: annysky2002@mail.ru*

В последние десятилетия активно исследуется состав почвенной микрофлоры для оценки загрязнения почвы тяжелыми металлами.

Целью работы было сравнить изменение общей численности и численности отдельных групп почвенных микроорганизмов при повышении содержания меди в почве. Объектом исследования служила торфяная почва с содержанием органического вещества 72 %, зольностью 13 %, рН 5,5, массовой долей в абсолютно сухом веществе N общего 1,82 %, P общего 0,17 %, K общего 0,09 %.

Для эксперимента взяли 5 г сухой почвы, просеянной через сито диаметром 0,5 мм, внесли $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в виде раствора до получения объемного соотношения почва:жидкость 1:10 из расчета загрязнения ионами Cu^{2+} 1 г/кг почвы. Известно, что такое содержание меди в почве оказывает заметное токсическое воздействие на микробное сообщество. Полученную суспензию перемешивали на качалке при 190 об/мин и 25°C в течение 48 часов, затем центрифугировали. Контроль за содержанием меди в почвенном растворе осуществляли атомно-абсорбционным методом на ААС-30. В осажденной почве определяли численность микроорганизмов методом посева на агаризованные среды в чашках Петри: аэробных хемоорганотрофных микроорганизмов (общая численность) – на МПА, актиномицетов и бактерий, использующих минеральные формы азота – на крахмало-аммиачном агаре (КАА), азотфиксирующих бактерий – на безазотной среде Эшби, микроскопических грибов – на подкисленном сусло-агаре. Опыт проводился в трехкратной повторности, результаты представлены в таблице.

Численность микроорганизмов в почве, на 1 г почвы

Вариант образца почвы	На МПА	На КАА	На среде Эшби	На сусло-агаре
Контроль ($\text{Cu}^{2+} < 1$ мг/кг почвы)	$1,5 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$
Загрязнение Cu^{2+} 1 г/кг почвы	$2,0 \cdot 10^6$	$7,4 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$
Загрязнение Cu^{2+} 10 г/кг почвы	$0,9 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$

Как видно из данных таблицы, общая численность микроорганизмов (выросших на среде МПА) возросла в варианте с загрязнением меди 1 г/кг почвы, что указывает на стимулирующий эффект меди в данной концентрации для микробного сообщества в целом. Однако при увеличении концентрации меди в почве до 10 г/кг численность микроорганизмов снизилась на 40 %, что говорит об ингибировании их роста при таком содержании меди. Рост выбранных групп микроорганизмов подавляется уже при загрязнении ионами меди 1 г/кг почвы. При увеличении содержания меди в почве от 1 до 10 г/кг почвы численность актиномицетов и бактерий, использующих минеральные формы азота (на КАА) снизилась на 25 и 81 %, азотфиксирующих бактерий (на среде Эшби) – на 43 и 60 %, микроскопических грибов (на сусло-агаре) – на 56 и 75 % соответственно.

Таким образом, выбранные группы микроорганизмов чувствительны к содержанию Cu^{2+} в почве, и изменение их численности может быть использовано для диагностики загрязнения почвы медью, в отличие от общей численности почвенных микроорганизмов, которая не однозначно реагирует на повышение содержания меди в почве.

СД-48

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ И ОКИСИ АЗОТА
ПРОПИЛЕНОМ НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ
ТИПА ZSM-5**

**Решетиловский В.П., Боровинская Е.С.*,
Холоднов В.А.*, Ройхле К.**

*Институт Технической Химии, Технический Университет
Дрездена, 01062, Дрезден, Германия,
Wladimir.Reschetilowski@chemie.tu-dresden.de*

**Санкт-Петербургский Государственный Технологический
институт (Технический Университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26, melik_v@mail.ru*

В настоящее время ведется интенсивный научный поиск активных и селективных катализаторов, с помощью которых возможна эффективная очистка газовых выбросов промышленных предприятий от массовых загрязнений. Одной из важных актуальных проблем в области охраны окружающей среды является совместное каталитическое восстановление смеси закиси и окиси азота [1]. Для этого широко используются катализаторы на основе цеолитов [2]. В частности модифицированные цеолиты типа ZSM-5 отличаются своими благоприятными структурами и физико-химическими свойствами, делающими их перспективными для каталитической очистки газовых выбросов от окисей азота.

В настоящей работе изучены никельсодержащие цеолиты типа ZSM-5 для совместного каталитического восстановления окисей азота в присутствии пропилена в качестве восстанавливающего реагента. Проведен анализ поведения катализаторов в режиме дезактивации и предложена математическая модель для описания этого важного процесса.

Для достижения поставленных целей исследованы разные цеолиты типа ZSM-5 ($Si/Al=20$, $Si/Al=11$) в их водородной форме. Цеолиты отличались по содержанию никеля, введенного в них пропиточным способом, которое составляло 2 или 0,5 вес. %. Каталитические измерения проводились в трубчатом интегральном реакторе. В качестве реакционной смеси использовали реальную смесь газа, содержащего 1000 ppmv NO, 500 ppmv N₂O, 1500 ppmv C₃H₆, 5 объемн. % O₂, 10 объемн. % H₂O в потоке азота как газаносителя. Конверсию определяли с помощью ИК-анализатора (DX-4000, Timer Instruments).

При изучении температурной зависимости конверсии окисей азота было установлено, что процесс дезактивации катализатора начинается при 450 °С. На рисунке 1 проведен анализ поведения катализаторов в условиях дезактивации, причем мера дезактивации определяется по уравнению:

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_0} + Bt,$$

где k – константа скорости реакции в момент времени t ,

k_0 – константа скорости реакции во время $t=0$,

B – фактор дезактивации.

Линейная аппроксимация экспериментальных данных дает возможность определить из наклона прямой меру дезактивации катализаторов, причем очевидно, что цеолиты с большим содержанием никеля при 450 °С почти не подлежат дезактивации.

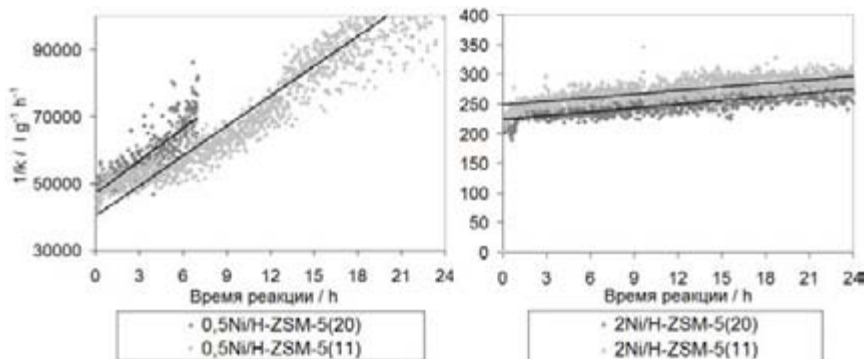


Рисунок 1 – Определение начальной скорости реакции и фактора дезактивации

Литература

1. M. Kösel, R. Mönnig, W. Schwieger, A. Tissler, T. Turek *Journal of Catalysis* **182**, (1999) 470.
2. «Environmental Catalysis», (Ed. by J.N. Armor), ACS Symposium Series 552, Washington DC, 1994.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛА

Роздяловская Т.А., Чудинов А.Н., Чекрышкин Ю.С.,
Внутских Ж.А., Федоров А.А.

*Институт технической химии УрО РАН,
Пермь, 614013, ул. Ак. Королева, 3, E-mail: cheminst@mpm.ru*

Наиболее экологически безопасным и универсальным, с точки зрения технологии, является гетерогенно-каталитическое глубокое окисление органических отходов на расплавленных катализаторах, в состав которых входят хлориды щелочных металлов и оксиды переходных металлов [1, 2].

Нами изучено глубокое окисление хлорбензола (ХБ) при температуре 740 °С в токе воздуха при барботаже парогазовой смеси через расплавленные системы состава: Na₂CO₃-K₂CO₃ (эвт.) (I) и Na₂CO₃-K₂CO₃ (эвт.) + 20 масс. % V₂O₅ (II), NaCl-KCl (эвт.) (III), NaCl-KCl (эвт.) + 20 масс. % V₂O₅ (IV). Расход хлорбензола составлял 0,25 г/ч, воздух подавали со скоростью 3 л/ч, что соответствует двукратному избытку кислорода, необходимого для окисления ХБ.

Предварительно изучено превращение C₆H₅Cl в присутствии избытка кислорода воздуха. Окисление ХБ протекает не полностью, расходуется только 62,3 % кислорода от расчетного.

При барботировании парогазовой фазы через реактор с расплавами (I) и (II) монооксид углерода в продуктах реакции не наблюдается. Однако, в случае отсутствия V₂O₅ в катализаторе (состав (I)) в отходящих газах присутствует хлорбензол (~0,78 % от исходного количества ХБ).

На расплаве (II) хлорбензол окисляется полностью. Концентрация CO₂ в продуктах реакции колеблется от 1,28 до 2,04 об.% (расчет 11,04 об.%), а отношение N₂/O₂ изменяется от 7,74 до 12,94, то есть содержание O₂ в отходящих газах (7,1 об.%) меньше расчетного значения (10,3 об.%).

С целью установления механизма каталитического окисления галогенсодержащих органических соединений и изучения условий регенерации катализатора исследовано окисление хлорид-иона в расплавленной системе NaCl-Me_xO_y (V₂O₅, Sb₂O₅, CrO₃, MoO₃). Среди изученных оксидов в реакции образования хлора из хлорида натрия наиболее активен CrO₃.

Для систем, содержащих несколько оксидов металлов, экспериментально найденные количества выделившегося хлора

сопоставлены с данными, полученными для систем, содержащих один оксид. Показано хорошее совпадение рассчитанного и экспериментального значений для системы $\text{NaCl} + 20 \text{ масс. \% } (\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ (0,213 и 0,191 моль Cl_2 /моль оксидов соответственно). Для других систем рассчитанное количество хлора в 1,5-12 раз выше по сравнению с экспериментальными данными, что можно объяснить образованием в расплаве неактивных в данной реакции соединений.

На рентгенограмме отвержденного образца системы $\text{NaCl}-(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CuO})$ присутствуют сигналы хлорида и метаванадата натрия, соединения меди не обнаружены. РФА образца смеси $\text{NaCl} + 20 \text{ масс. \% } (\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CuO} + \text{Sb}_2\text{O}_5)$ показал наличие лишь исходного хлорида натрия. Возможно, образовавшиеся соединения рентгеноаморфны, поскольку методом атомной абсорбции в отвержденном образце доказано наличие элементов V, Cu, Sb.

Рассчитанные модифицированным методом Гугенгейма [3] константы скорости реакции окисления хлорид-ионов составили $(10,74 \pm 1,79) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ в системе $\text{NaCl}-\text{MoO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ (суммарная концентрация оксидов 24 масс. %, мольное соотношение оксидов 2:1) и $(9,79 \pm 0,68) \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ в системе $\text{NaCl}-\text{CrO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ (суммарная концентрация оксидов 20 масс. %, мольное соотношение оксидов 2:1). Значения констант скорости практически совпадают, что можно объяснить почти равным содержанием пентаоксида ванадия в указанных системах.

Работа выполнена при государственной поддержке гранта Президента Российской Федерации молодым российским ученым МК-953.2006.3, гранта научно-целевой программы «Конкурс научных проектов молодых ученых и аспирантов УрО РАН».

Литература

1. Ю.С. Чекрышкин, Т.А. Роздяловская, А.А. Федоров. Гетерогенно-каталитическое глубокое окисление галогенсодержащих органических веществ на расплавах электролитов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 124 с.
2. Ю.С. Чекрышкин, Т.А. Роздяловская, А.А. Федоров, Г.В. Лисичкин. Успехи химии, 2007. Т. 76, № 2. С. 169-186.
3. С.М. Марков, А.Ш. Полехин, И.А. Лошадкин, Г.А. Костенко, З.В. Морозова, М.М. Якубович. Журн. орг. химии. 1966. №6. С. 1098-1104.

**РЕАКЦИИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ
ХЛОРИД НАТРИЯ – ОКСИД ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА**

**Т.А. Роздяловская, Ю.С. Чекрышкин, Ж.А. Внутских,
А.А. Федоров, А.Н. Чудинов**

*Институт технической химии УрО РАН,
614013 Пермь, ул. Акад. Королева, 3,
E-mail: cheminst@mpm.ru*

Взаимодействия в системе $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5$ (CrO_3) и $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-O}_2$ при температуре 820 °С изучено в работах [1, 2]. В результате реакции в системе $\text{NaCl-V}_2\text{O}_5\text{-O}_2$ образуются Cl_2 , $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$, $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ и NaVO_3 . Метаванадат натрия реагирует с NaCl с образованием хлора и пированадата натрия.

С целью разработки катализатора глубокого окисления галогенуглеводородов нами изучены реакции, протекающие в системах $\text{NaCl-Me}_x\text{O}_y\text{-O}_2$, где $\text{Me} = \text{Mo, Sb, Cu}$ (или смеси оксидов металлов): кинетика окисления хлорид-иона и состав образующихся солей металлов переменной валентности.

При наличии в реакционной среде кислорода оксиды переходных металлов выполняют роль катализаторов окисления ионов хлора. В случае отсутствия кислорода в газовой фазе над расплавом образование хлора из Cl^- происходит вследствие восстановления ионов переходных металлов. Оксид молибдена при этом образует $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, а Sb_2O_5 – NaSbO_3 и Sb_6O_{13} . По данным РФА окисление Cl^- в системе NaCl-CuO-O_2 не сопровождается образованием солей меди.

Для систем, содержащих несколько оксидов металлов, экспериментально найденные количества выделившегося хлора сопоставлены с данными, полученными для систем, содержащих один оксид.

Таблица 1. Количество хлора, выделившееся из системы $\text{NaCl}-\text{Me}_x\text{O}_y$ при нагревании от 20 до 820°C и далее при 820°C и пропускании воздуха (2,5 л/ч) над поверхностью смеси за 300 мин

Состав смеси	Количество хлора, моль Cl_2 /моль оксида(ов)	
	эксперимен- тальное	рассчитанное
$\text{NaCl} - 20$ масс. % CrO_3	0,3650	–
$\text{NaCl} - 20$ масс. % ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CrO}_3$) $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{CrO}_3 = 1:2$ мол.	0,2448	0,3418
$\text{NaCl} - 20$ масс. % V_2O_5	0,2908	–
$\text{NaCl} - 20$ масс. % ($\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5$), $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Sb}_2\text{O}_5 = 1:1$ мол.	0,1909	0,2110
$\text{NaCl} - 20$ масс. % ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CuO}$), $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{CuO} = 1:1$ мол.	0,0533	0,1494
$\text{NaCl} - 20$ масс. % ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CuO}$), $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{CuO} = 1:2$ мол.	0,0081	0,0983
$\text{NaCl} - 20$ масс. % Sb_2O_5	0,1316	–
$\text{NaCl} - 20$ масс. % ($\text{Sb}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_5 + \text{CuO}$) $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{Sb}_2\text{O}_5 : \text{CuO} = 1:1:1$ мол.	0,0467	0,1430
$\text{NaCl} - 20$ масс. % CuO	0,0018	–
$\text{NaCl} - 20$ масс. % ($\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$) $\text{V}_2\text{O}_5 : \text{MoO}_3 = 1:2$ мол.	0,1376	0,2176

Показано хорошее совпадение рассчитанного и экспериментального значений для системы $\text{NaCl} + 20$ масс. % ($\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{O}_5$) (0,2130 и 0,1910 моль Cl_2 /моль оксидов соответственно). Для других систем рассчитанное количество хлора в 1,5-12 раз выше по сравнению с экспериментальными данными (табл. 1).

В присутствии оксида ванадия скорость окисления хлорид-ионов возрастает, за исключением системы $\text{NaCl} + 20$ масс. % ($\text{CrO}_3-\text{V}_2\text{O}_5$, 2:1 мол.) – количество хлора, выделившегося из указанной системы в 1,5 раза ниже по сравнению с системой $\text{NaCl}-\text{CrO}_3$ (20 масс. %). Добавление оксида меди к оксидам сурьмы и ванадия снижает количество выделяющегося хлора. На рентгенограмме отвержденного образца системы $\text{NaCl}-(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{CuO})$ присутствуют сигналы хлорида и метаванадата натрия, соединения меди не

СД-50

обнаружены. РФА образца смеси NaCl + 20 масс.% ($V_2O_5 + CuO + Sb_2O_5$) показал наличие лишь исходного хлорида натрия. Возможно, образовавшиеся соединения рентгеноаморфны, поскольку методом атомной абсорбции в отвержденном образце показано присутствие элементов V, Cu, Sb.

Константы скорости окисления хлорид-ионов в системах NaCl-Me_xO_y приведены в табл. 2.

Таблица 2. Константы скорости окисления хлорид-ионов в системах NaCl-Me_xO_y

Реакция	$k \cdot 10^5, c^{-1}$ при концентрации оксида	
	10 масс. %	20 масс. %
$2NaCl + 2MoO_3 + 0,5O_2 = Na_2Mo_2O_7 + Cl_2$	$1,22 \pm 0,35$	$1,58 \pm 0,33$
$7NaCl + 5NaV_6O_{15} + 2,4O_2 = 6Na_2V_5O_{13,3} + 3,5Cl_2$ (воздух – барботаж, 2,5 л/ч)	$8,00 \pm 0,20$ [6]	–
$2NaCl + Sb_2O_5 + 0,5O_2 = 2NaSbO_3 + Cl_2$	–	$0,39 \pm 0,06$
$7NaCl + 5NaV_6O_{15} + 2,4O_2 = 6Na_2V_5O_{13,3} + 3,5Cl_2$ (воздух над поверхностью смеси, 2,5 л/ч)	$6,90 \pm 0,40$ [6]	–

Результаты изучения окисления хлорид-ионов с образованием хлора свидетельствуют о возможности синтеза систем NaCl-Me_xO_y, содержащих смеси оксидов переходных металлов, в которых скорость образования хлора и выделения его из расплава будет соизмерима со скоростью поступления в систему хлора в результате глубокого окисления галогенуглеводородов.

Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ НШ-5812.2006.3, Гранта Президента Российской Федерации молодым российским ученым МК-953.2006.3

Литература

1. Роздяловская Т.А., Чекрышкин Ю.С., Внутских Ж.А., Некрасов В.Н., Лимановская О.В. // Расплавы, 2004. №4, с. 75-84
2. Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Внутских Ж.А., Федоров А.А., Некрасов В.Н. Тез. Докл. XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Екатеринбург, 27 сентября – 1 октября 2004 г., с. 225-226.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Ростовщикова Т.Н.*, Локтева Е.С.*, Занавескин К.Л.**,
Занавескин Л.Н.**, Гуревич С.А.***, Кожевин В.М.***,
Явсин Д.А.***, Смирнов В.В.*, Белецкая И.П.*

**Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, rtn@kinet.chem.msu.ru*

***ГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Москва, ул. Воронцово поле, д.10*

****Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26, gurevich@quantel.ioffe.ru*

При производстве хлорметанов, тетрахлорэтилена, винилхлорида и других хлорорганических продуктов, широко используемых в промышленности, накапливаются отходы, содержащие токсичные полихлорированные углеводороды. Другими источниками появления этих стойких органических загрязнителей являются отработанные и/или исчерпавшие срок хранения пестициды, трансформаторные масла, диэлектрические и другие технологические жидкости. Единственным экологически безопасным способом переработки этих отходов является каталитическое гидродехлорирование этих соединений в атмосфере водорода в присутствии щелочей. Но развитие этого метода сдерживается высокой стоимостью и низкой стабильностью катализаторов, содержащих благородные металлы (Pd, Pt). Разработка новых каталитических систем на основе ансамблей наночастиц Pd и Ni базируется на обнаруженном недавно эффекте межкластерного взаимодействия [1]. Суть эффекта заключается в том, что при сближении частиц на определенное пороговое расстояние становится возможным межкластерный перенос заряда. Появление заряженных состояний кластеров в ансамбле наночастиц повышает каталитическую активность на несколько порядков. Для получения катализаторов частицы Pd и Ni размером около 2 и 2.5 нм, соответственно, осаждали на твердые носители (поверхностно-окисленный кремний или сибунит) методом лазерного электродиспергирования [2]. Схема способа приготовления катализаторов представлена на рис. 1. Метод

СД-51

лазерного электродиспергирования заключается в плавлении металлической мишени под действием мощного лазерного импульса и каскадном делении жидких металлических капель в плазме лазерного факела. Последующее осаждение образовавшихся частиц на твердые носители под действием электрического поля позволяет получать наноструктурированные катализаторы с разной степенью заполнения поверхности, состоящие из монодисперсных сферических аморфных гранул металла, чрезвычайно устойчивые к окислению и хлорированию.

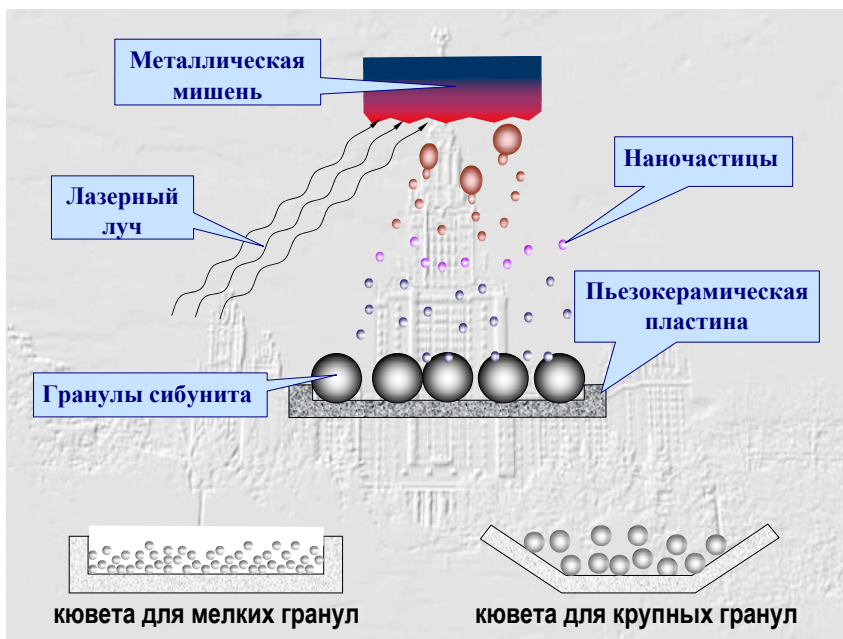


Рис. 1. Схема приготовления катализаторов методом лазерного электродиспергирования

Разработанные катализаторы характеризуются необычно высокой активностью (выше 10^5 моль продуктов на моль металла в час) и стабильностью в процессах газофазного и мультифазного гидродеchlorирования хлорбензолов при температурах ниже 200°C . Активность известных нанесенных катализаторов на основе Pd, полученных традиционными методами, ниже примерно на 3 порядка. Столь высокая активность новых каталитических систем сохраняется в течение длительного времени. Разработка нового метода приготовления каталитических систем на основе ансамблей

наночастиц позволяет на порядки снизить содержание металла в катализаторе, что чрезвычайно важно при использовании катализаторов на основе драгоценных и редких металлов. Эти результаты открывают новые перспективы в создании эффективной и безопасной технологии переработки хлорорганических отходов.

Работа ведется при поддержке МНТЦ (проект № 2955) и РФФИ (грант 06-03-08091офи).

Литература:

1. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. // Российские нанотехнологии, 2007, т.2, № 1-2, с. 47.
2. Kozhevina 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, 2000, v.18, n.3, p. 1402.

СД-52

О ВЫБОРЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ SO₂-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Саблукова И.В.*, Илюхин И.В., Сергеева Л.В.*,
Субачева Г.В.*, Егорова Л.М.***

**ЗАО «ВНИИОС НК», 446206, Новокуйбышевск, пл. Менделеева
E-mail: vniosnk@midnet.ru*

***ЗФ ОАО «ГМК «Норильский никель», 663300, Норильск,
пл. Гвардейская, д.2, Факс: (3919) 429273*

Как известно, последние десятилетия характеризуются усилением отрицательного воздействия производственной деятельности человека на окружающую среду. Возникающие в результате этого экологические проблемы (изменение климата, кислотные дожди, загрязнение атмосферы, литосферы, гидросферы и проч.) создают предпосылки к возникновению глобального экологического кризиса (наступление последнего, по прогнозам некоторых ученых, можно ожидать уже на рубеже 2030 года).

Именно поэтому проблема создания технологий, позволяющих уменьшить отрицательное влияние на окружающую среду промышленных отходов за счет увеличения выхода целевого продукта (и, соответственно, уменьшить выход отходов производства), либо переработки отходов в разнообразные виды продукции, приобретает в последние годы особую актуальность.

Одним из наиболее мощных загрязнителей окружающей среды современности является цветная металлургия. Существующая в настоящее время технология производства цветных металлов связана с образованием значительных объемов отходящих газов, содержащих различные токсичные соединения, главным образом, диоксид серы. Это объясняется в основном переработкой сульфидных руд.

Среди предприятий цветной металлургии в нашей стране самым крупным производителем цветных металлов является «ГМК «Норильский никель», он же является и самым мощным источником поступления диоксида серы в атмосферу. Проведенная для Заполярного филиала «ГМК «Норильский никель» технико-экономическая оценка показала [1], что наиболее рациональным способом утилизации диоксида серы, содержащегося в промышленных выбросах, является переработка последнего в элементную серу и ее складирование в Норильском промышленном районе.

Одним из эффективных способов переработки сернистого ангидрида в серу является каталитическое восстановление этого оксида конверсированным природным газом.

В продолжении работы [2], проводимой с целью подбора эффективного катализатора для процесса каталитического восстановления диоксида серы из газовых выбросов металлургических заводов ЗФ «ГМК«Норильский никель» конверсированным природным газом проведены детальные каталитические исследования с использованием ряда систем, полученных на основе оксидов металлов (Ni, Mo, Co, Cu, Mn.).

Изучены основные физические, физико-химические и структурные характеристики данных катализаторов. Проведены детальные исследования по изучению активности и селективности выбранных катализаторов в процессе восстановления диоксида серы смесью водорода и монооксида углерода, моделирующей конверсированный природный газ. Рассмотрено влияние отдельных физических, физико-химических и структурных характеристик систем на их каталитические свойства. На основании проведенного исследования установлена наиболее активная и селективная каталитическая система. Отработана стадия активации выбранного катализатора. Показано, что наиболее предпочтительным способом является активация третдимеполисульфидом, используемым в виде раствора в органическом растворителе. Методом рентгеноструктурного анализа доказано, что в процессе активации катализатора оксидная форма металлической компоненты переходит в сульфидную.

Исследовано влияние технологических параметров процесса - температуры, объемной скорости подачи сырья на активность и селективность катализатора. Показано, что в исследованных интервалах температур 250-400°C и объемных скоростей подачи сырья 500-1000 ч⁻¹ максимальные значения данных каталитических характеристик достигаются при температуре 320°C и составляют: активность, выраженная через степень конверсии диоксида серы - 98,37%, селективность по целевому продукту (элементарной сере) - 95,81%. Изучена стабильность работы системы в процессе восстановления диоксида серы смесью монооксида углерода и водорода от опыта к опыту. Показано, что через 50 часов работы активность катализатора практически не изменилась.

Литература

1. Н.А. Ладин, М.П. Данилов, А.В. Севергилов и др. // Цветная металлургия.
2. И.В. Саблукова, И.В. Илюхин, Н.В. Догадина и др. // Материалы VII Междунар. конф-ции по интенсификац. нефтехим. процессов, «Нефтехимия-2005» - Нижнекамск, 2005 - С.30.

СД-53

**ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Савицкая Ю.В.

*Российский государственный университет нефти
и газа им. И.М. Губкина, Москва, Россия
E-mail: savi2000@mail.ru*

В работе были исследованы фторсодержащие системы (ФСС), способные растворять и активировать значительные количества молекулярного кислорода. Обнаружено, что эти системы способны проводить парциальное окисление различных субстратов при обычной температуре и атмосферном давлении, в том числе: диоксида серы, оксидов азота, оксида углерода, сероводорода. В связи с этим свойством было изучено взаимодействие диоксида серы с ФСС. Количественно окислительную способность ФСС оценивали по степени превращения диоксида в триоксид серы в статической системе при 298 К и атмосферном давлении. Предложена модель, объясняющая связь кислотно-основной и окислительно-восстановительной функции катализаторов.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ

Н.С. Сакаева, Н.В. Елохина

ОАО «Катализатор», 630058 Новосибирск, ул. Тихая, 1,
E-mail: kiic@katcom.ru

В настоящее время для извлечения серы из газов различного происхождения, содержащих небольшие концентрации сероводорода, применяются способы, основанные на окислении сероводорода в серу по реакции:



в присутствии твердого катализатора [1].

В ОАО «Катализатор» (г. Новосибирск) разработана рецептура и технология производства катализатора АОК-75-44 [2], содержащего в основе оксид железа, модифицированный соединениями фосфора, и предназначенный для процессов селективного окисления сероводорода в серу в области температур 220-300 °С.

В присутствии катализатора АОК-75-44 изучено влияние параметров проведения реакции (состава исходной реакционной смеси, соотношения реагентов, температуры реакции, времени контакта) на каталитические свойства.

Показано, что при содержании сероводорода 0,5-3,0 % об. катализатор характеризуется высокой активностью и селективностью в интервале температур 220-300 °С, малой чувствительностью к содержанию паров воды (от 3 до 30 % об.) в перерабатываемом газе, что позволяет использовать катализатор для очистки технологических и природных газов различного происхождения, например, отходящих газов процесса Клауса, топливных газов, газов коксовых печей, выбросных газов различных химических предприятий и др.

Показано, что изменение объемной скорости газового потока от 4000 час⁻¹ до 900 час⁻¹ мало влияет на выход серы. Это позволит обеспечить высокую эффективность очистки отходящих промышленных газов от сероводорода при переработке газов с меняющейся скоростью газового потока, например, отходящих газов процесса Клауса на нефтеперерабатывающих заводах.

Катализатор может быть использован как для очистки газов с содержанием сероводорода 0,5-3,0 % об. по традиционной технологии – в одну стадию, так и для утилизации газов с содержанием сероводорода 3,5-9,0 % об. по ступенчатой

СД-54

технологии – в две или три стадии, в зависимости от содержания сероводорода, при соотношении $O_2/H_2S = 0,35-0,45$.

Катализатор в интервале температур 200-500 °С является неактивным в отношении реакций окисления углеводородов C_1-C_4 , что особенно важно при очистке природных газов.

Влияние температуры реакции и содержания паров воды на каталитические свойства представлены в таблице 1.

Условия испытаний: время контакта 4 с, состав смеси, об. %: $H_2S - 1,0$; $O_2 - 0,6$; водяной пар $-7-30$, остальное – гелий.

Таблица 1.

Содержание водяного пара, % об.	Температура, °С	Каталитические свойства		
		Конверсия H_2S , %	Селективность, %	Выход серы, %
3	220	96,3	96,4	92,8
	250	99,4	94,2	93,7
	280	99,6	92,7	92,3
	300	99,7	91,8	91,5
30	220	96,3	96,4	92,8
	250	97,3	94,1	91,5
	280	97,9	88,3	86,4
	300	99,2	80,9	80,3

Литература

1. Improved Claus sulphur recovery: Keeping abreast of the regulations”, Sulphur, 1994, №231, p. 35-59.
2. Пат RU 2.288.888, C01B 17/04, B01J 23/86, 2005, Бухтиярова Г.А., Кладова Н.В., Сакаева Н.С., Любушко Г.И., Катализатор для селективного окисления сероводорода, способ его получения и способ селективного окисления сероводорода до элементарной серы.

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СЕРООЧИСТКИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Садыков Р.Р., Копылов А.Ю., Мазгаров А.М.,
Вильданов А.Ф., Исмагилов З.Р.*, Хайрулин С.Р.*,
Яшник С.А.***

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт
углеводородного сырья», 420045, Казань, ул. Н. Ершова, 35 А,
vniius@tbit.ru

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5,
www.catalysis.ru

Современным промышленным методом очистки легкого углеводородного сырья от меркаптанов является окисление меркаптанов молекулярным кислородом до диалкилдисульфидов в присутствии фталоцианиновых катализаторов. Побочным продуктом процесса является смесь органических диалкилдисульфидов - «дисульфидное масло».

На сегодняшний день «дисульфидное масло» не нашло квалифицированного применения и практически не утилизируется, а его хранение является экологически опасным. При этом объем получаемого «дисульфидного масла» во всем мире постоянно возрастает. На газоперерабатывающих заводах России ежегодно в качестве побочного продукта образуется десятки тысяч тонн «дисульфидного масла».

Таким образом, задача экологически безопасной утилизации «дисульфидного масла» путем переработки его в высоколиквидные химические продукты, весьма актуальна и очевидна.

Одним из возможных направлений решения этой задачи является переработка «дисульфидного масла» в тиофен. Тиофен используется в синтезе ряда ценных лечебных препаратов, используемых в медицине и ветеринарии, а также химикатов для сельского хозяйства (гербициды, пестициды). Существенный интерес и несомненную перспективу представляют новые области применения тиофена, как исходного реагента, для производства проводящих и светоизлучающих полимеров и другой ценной продукции.

В настоящее время существуют два основных способа синтеза тиофена и его производных путем каталитического взаимодействия

СД-55

C_4 -оксигенатов с сероводородом или сероуглеродом. Применение катализаторов позволяет проводить процесс при умеренных температурах в интервале 400-600°C.

Нами изучена возможность синтеза тиофена из органических диалкилдисульфидов («дисульфидного масла») и легких углеводородов с использованием модифицированного магний-хром-алюмооксидного катализатора, разработанного совместно с Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.

Процесс каталитического синтеза тиофена вели в реакторе с неподвижным или оживленным слоем катализатора, при объемной скорости 400÷1800 ч⁻¹, температуре 400÷600°C. В качестве углеводородного компонента использовали предельные и непредельные C_4 -углеводороды или их смеси (фракцию нормального бутана, бутан-бутиленовую фракцию или бутилен-дивинильную фракцию), а в качестве диалкилдисульфидов использовали индивидуальные соединения или их смеси в виде «дисульфидного масла». Процесс вели при мольном соотношении C_4 -углеводород/диалкилдисульфид в пределах 1/(1÷2), выход тиофена в расчете на пропущенный C_4 -углеводороды составил не менее 60 вес. % и в оптимальных условиях достигает 90 вес. %.

Разработанная технология позволяет получать в качестве целевого продукта тиофен с высоким выходом. Внедрение настоящего процесса в промышленность позволит решить целый комплекс задач:

- создание новой эффективной технологии синтеза высоколиквидного продукта тиофена, обеспечивающая высокую селективность и выход продукта;
- вовлечение в качестве сырья процесса отходов нефтепереработки, хранение и утилизация которых представляют серьезную технологическую и экологическую проблему.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Вильданов А.Ф., Салин В.Н., Комлева Т.И.

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья», ОАО «ВНИИУС», Казань, 420045, ул. Н. Ершова, д. 35 А, E-mail: vniius@tbit.ru

Транспортировка, хранение и переработка все возрастающих объемов высокосернистого углеводородного сырья (нефтей и газоконденсатов) создает напряженную экологическую обстановку, увеличивает угрозу возникновения аварийных ситуаций и утечек нефти в окружающую среду. При переработке такого сырья неизбежно образуются токсичные сернисто-щелочные сточные воды.

Острота возникающих экологических и технологических проблем снимается удалением из нефтей и газоконденсатов наиболее токсичных, летучих и коррозионно-активных соединений – сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов.

Во ВНИИУС разработана и реализована в промышленности технология демеркаптанизации сырья – ДМС, позволяющая существенно уменьшить выбросы в окружающую среду сернистых соединений, относящихся к числу основных загрязнителей атмосферного воздуха и водоемов. Суть технологии ДМС заключается в окислении содержащихся в сырье низкомолекулярных меркаптанов кислородом воздуха в щелочной среде в присутствии гомогенного катализатора ИВКАЗ до инертных дисульфидов. Хорошая теоретическая основа, созданная во ВНИИУС, в дальнейшем дала возможность неоднократно модифицировать технологию ДМС в зависимости от свойств сырья, условий эксплуатации, требований заказчика и т.п. (процессы: ДМС-1, ДМС-1М, ДМС-2, ДМС-3).

Катализатор ИВКАЗ используется также в технологии окислительной очистки сернисто-щелочных стоков (СЩС), водных технологических конденсатов от сернистых соединений (процесс «Серокс-*W*»). Сущность процесса заключается в жидкофазном каталитическом окислении токсичных сернистых соединений, прежде всего сульфида натрия, кислородом воздуха при температуре 60-70°C и давлении 0,4-0,5 МПа до нейтральных продуктов – сульфата и тиосульфата натрия. Процесс отличается простотой и эффективностью и внедрен на ряде нефтеперерабатывающих заводов.

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО АНИОНАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА

Локшин Э.П., Седнева Т.А., Беляевский А.Т.,
Калинников В.Т.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, 184 209 Апатиты, ул. Ферсмана, 26 а, Академгородок, E-mail: sedneva@chemy.kolasc.net.ru

Исследованы фазовые переходы оксогидроксид титана – анатаз – рутил и изменение величины удельной свободной поверхности от типа и концентрации модифицирующих анионов Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- в TiO_2 и температуры термообработки.

Модифицирование TiO_2 хлорид-, фосфат-, сульфат- и фторид-анионами осуществлялось на стадии гидратообразования титана из солянокислого раствора его хлорида, в который предварительно вводили расчетное количество анионов в виде соответствующих кислот. Гидролиз проводили при комнатной температуре и избыточном содержании аммиака. Промытые осадки подвергали термообработке на воздухе при температурах $100 \div 1150^\circ\text{C}$. Фазовый состав и морфологию порошков изучали дробными методами РФА, БЭТ, ДТА и микромониторингом с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Начало кристаллизации метастабильного анатаза мало зависит от модифицирующего аниона и протекает в интервале температур $350\text{--}450^\circ\text{C}$. По данным БЭТ во всех случаях получены порошки TiO_2 с удельной свободной поверхностью в зависимости от модифицирующего аниона, S , $\text{м}^2/\text{г}$: 130 (F^-), 122 (PO_4^{3-}), 104 (SO_4^{2-}), 100 (Cl^-). и соответствующими средними размерами кристаллитов $11 \div 15$ нм. Стабилизирующее воздействие анионов на поддержание метастабильного состояния анатаза согласуется с известной способностью Ti(IV) к комплексообразованию, возрастающей в ряду $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-} < \text{F}^-$, и объясняется сохраняющимися дефектами кристаллической решетки TiO_2 , образующимися из-за замещения кислорода в титано-кислородных октаэдрах иновалентными модифицирующими анионами. Содержание примесных ионов в диоксиде при этом колебалось от 0,03 до 1.0 мас.%. По мере их термического удаления протекает рекристаллизация анатаза в рутил. Показано, что температура этого фазового перехода повышается в ряду модифицирующих добавок анионов: Cl^- , SO_4^{2-} ,

PO_4^{3-} , F^- от 600 до 700, 900 и 1000°C соответственно и сопровождается агрегацией и агломерацией кристаллитов с образованием плотных рутильных структур. Хлорид- и сульфат-ионы удаляются из диоксида при более низких температурах, чему соответствует большее сокращение удельной поверхности порошков и укрупнение кристаллитов до 500 нм и более (БЭТ) уже при температурах около 700°C. Агломерация TiO_2 (SEM), модифицированного фосфат-ионом, протекает на фоне постоянного содержания нелетучей примеси и рутилизация наступает при 850-900°C вследствие выведения фосфат-иона из кристаллической структуры диоксида и образовании твердого раствора $5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$, что согласуется с известной диаграммой состояния системы $\text{TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ (фото 3).

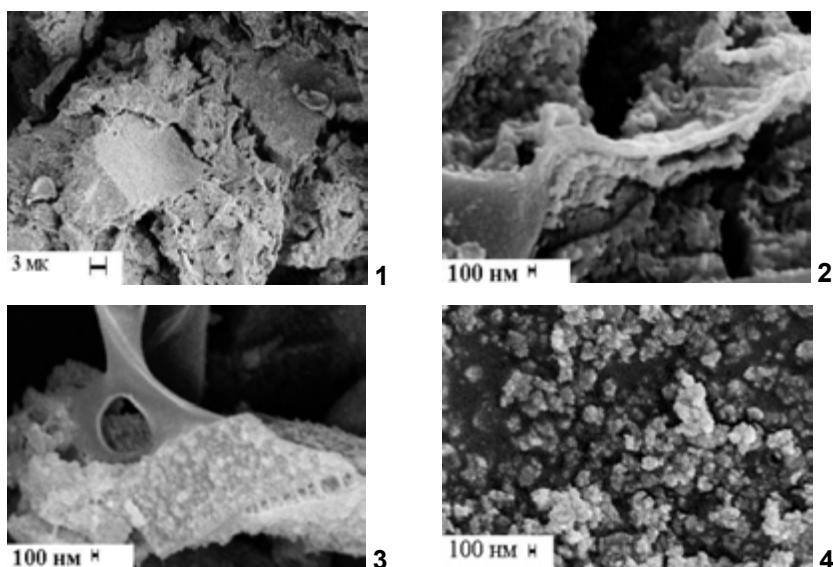


Рис. SEM-представления модифицированных анионами порошков диоксида титана, прокаленных при температуре 900°C. Модифицирующие анионы: 1 – Cl^- ; 2 – SO_4^{2-} ; 3 – PO_4^{3-} ; 4 – F^-

Установлено, что фотокаталитическая активность (ФКА) зависит как от удельной поверхности порошков, так и от природы модифицирующего аниона. ФКА порошков TiO_2 , сформированных при температуре 400°C, в ряду модифицирующих добавок анионов: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , определенная по деградации ферроина, повышается, %: от 12.7 до 23.6, 85.4 и 87.9 при

СД-57

увеличении удельной поверхности от 100 до 130 м²/г. Наиболее удерживаемый в составе диоксида титана фторид-ион является причиной высокой дисперсности (фото 4) и термостойкости анатаза. ФКА диоксида титана, модифицированного фторид-ионами, остается достаточно высокой 85.7, 73.4 и 58.4% и после термической обработки при температурах прокаливания 700, 900, 1000°С соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-08-00154-а).

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ГОЛЛАНДИТОВ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Петров С.А., Власов Е.А.*, Синельщикова О.Ю., Григорьева Л.Ф.

Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург, 199034, наб. Макарова, д. 2Б, s_petrov9@mail.ru

**Санкт-Петербургский технологический институт (ТУ), Санкт-Петербург, 198013 Московский пр-т, д. 26, ap1804@yandex.ru*

Проблема каталитической нейтрализации токсичных компонентов (CO , NO_x , SO_x) техногенных выбросов становится все более актуальной в связи с ростом потребления энергоресурсов. Каталитические композиции, используемые в настоящее время для этих целей, отличаются низкой стабильностью и малоэффективны. Представляет интерес создание катализаторов для одновременной нейтрализации NO_x и CO , которые являются основными токсическими составляющими продуктов неполного сгорания углеводородного сырья.

В работах зарубежных ученых показано, что эффективным катализатором для восстановления NO до N_2 могут быть сложные оксиды со структурой голландита [1, 2]. Нами установлено, что голландит $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ является перспективным среднетемпературным катализатором в процессе окисления CO [3].

Общая формула соединений со структурой голландита $\text{A}_x(\text{B,C})_8\text{O}_{16}$. Основу структуры составляет каркас из октаэдров $(\text{B,C})\text{O}_6$, объединенных общими ребрами в цепочки и ленты, которые соединяясь вершинами октаэдров образуют трехмерную вязь с квадратизированными туннелями, занятыми катионами «А». Способность к изоморфным замещениям катионов в туннельных и октаэдрических позициях кристаллической решетки определяет разнообразие их физических свойства [4].

Наши поисковые исследования показали, что общепринятый метод получения голландитов путем твердофазного спекания не обеспечивает получения материалов с высокой удельной поверхностью, что необходимо для активного протекания катализа. Цель данной работы – поиск оптимальных режимов синтеза голландитов, решающий эту проблему. Нами исследовалось влияние метода подготовки исходных смесей для синтеза

СД-58

голландита на величину удельной поверхности, пористость и размер частиц в конечном продукте, а также на его каталитическую активность.

Подготовка исходных смесей для твердофазного синтеза проводилась с применением следующих механохимических методов:

1. вибропомол в течение трех, шести и восемнадцати часов;
2. мокрый помол в шаровой мельнице в течение двадцати часов;
3. ультразвуковое диспергирование (40 кГц) в течение 1,5 часов.

Исходные смеси изучены методами комплексного физико-химического анализа. Определение фазового состава и кристаллографических характеристик и размера частиц осуществляли с помощью рентгенофазового анализа, и электронной микроскопии. Истинную и кажущуюся плотность определяли с помощью пикнометрических жидкостей: дистиллированной воды и ртути, соответственно. Порометрические исследования проводили на ртутном поромере. Удельную поверхность образцов измеряли хроматографическим методом по тепловой десорбции азота. Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали на проточной установке (объемная скорость газовой смеси – $0.01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$; исходная концентрация CO – 0.3% об.; масса образцов составляла – 12 г.). Анализ газовой смеси проводился на хроматографе Цвет-500.

Установлены корреляции между методами подготовки исходной смеси, размером частиц в конечных продуктах и их каталитической активностью.

Работа поддержана грантом РФФИ № а-05-03-33249.

Литература

1. Toshiyuki Mori, Syoichi Yamauchi, Hiroshi Yamamura, Mamoru Watanabe. New hollandite catalyst for the selective reduction of nitrogen monoxide with propene. // Applied Catalysis A: General 129, 1995. L1-L7.
2. Mamoru Watanabe, Toshiyuki Mori, Syoichi Yamauchi, Hiroshi Yamamura. Catalytic property of the hollandite-type 1-D ion-conductors: Selective reduction of NO_x . // Solid States Ionics 79, 1995. P.381.
3. Мартынова Ю.С., Петров С.А., Власов Е.А. Исследование каталитических свойств сложных оксидов группы голландита и рамделлита // Конференция РФФИ «Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий» г. Владимир, 12-14 сентября 2005 г. Сборник тезисов докладов, 2005, СД-1-25.
4. Григорьева Л.Ф., Петров С.А., Синельщикова О.Ю., Гусаров В.В. Создание новых функциональных материалов на основе сложных оксидов туннельной структуры типа рамделлита, голландита, $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ // "Физика и химия стекла" 2004. Т.30, № 3. С.346-361.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃ И Pt/SiO₂ С КОМПОНЕНТАМИ ВЫХЛОПНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ГАЗОВ

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Вовк Е.И., Бухтияров В.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
smirnov@catalysis.ru*

Исследование природы продуктов, образующихся при взаимодействии выхлопных автомобильных газов с поверхностью катализаторов, предназначенных для их нейтрализации, имеет важное значение для понимания механизма действия катализаторов и причин их возможного отравления. В настоящей работе был разработан и применен подход, позволяющий с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучать состояние поверхности катализатора после взаимодействия с газообразными компонентами, входящими в состав выхлопных газов. В качестве модельных катализаторов были использованы системы Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂, приготовленные в виде частиц платины, напыленных на тонкие пленки оксида, выращенные на поверхности танталовой фольги. Образцы катализаторов подвергались обработке в камере подготовки РФЭ спектрометра (VG ESCA-3) в смеси 10 Торр NO + 10 Торр O₂ (NO_x) или 2 Торр SO₂ + 2 Торр O₂ (SO_x) при температуре образца 30-400°С. После обработки образцы без контакта с атмосферой переносились в камеру анализатора спектрометра для съемки спектров.

Было обнаружено, что взаимодействие Pt/Al₂O₃ с NO_x при 30°С приводит к образованию на поверхности оксидного носителя нитрат-ионов, которые характеризуются в РФЭ спектре линиями N1s и O1s с энергиями связи 407.4 и 533.1 эВ, соответственно. С ростом температуры взаимодействия выход нитратов уменьшается. В случае модельных катализаторов Pt/SiO₂ образования нитратов или каких-либо других N-содержащих продуктов обнаружено не было.

Обработка Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂ в NO_x приводит к смещению линии Pt4f_{7/2} в область больших энергий связи. Величина смещения ΔBE(Pt4f_{7/2}) зависит от температуры реакции, химической природы оксидного носителя и концентрации платины на поверхности (табл. 1). Предполагается, что смещение линии связано с

СД-59

изменением химического состояния платины. В случае реакции при 200°C значительное увеличение энергии связи $BE(Pt4f_{7/2})$ (на ~1 эВ для Pt/Al_2O_3 и на ~2 эВ для Pt/SiO_2) указывает на образование оксидов платины. После взаимодействия при 30°C увеличение энергии связи $BE(Pt4f_{7/2})$ существенно меньше, чем при 200°C. Можно предположить, что в этом случае взаимодействие с NO_x приводит к растворению атомов кислорода в объеме частиц платины без образования фазы оксида.

Таблица 1. Изменение энергии связи (ΔBE) линии $Pt4f_{7/2}$ после обработки модельных катализаторов Pt/Al_2O_3 и Pt/SiO_2 в NO_x или SO_x при 30 и 200°C.

Катализатор	Атомное отношение Pt/Al(Si)	Реакционная смесь	ΔBE , эВ	
			30°C	200°C
Pt/Al_2O_3	0.21	NO_x	0.5	
	0.31	NO_x	0.5	1.0
Pt/Al_2O_3	0.22	SO_x	0.0	-0.1
Pt/SiO_2	0.12	NO_x	1.2	1.8
	0.38	NO_x	1.1	1.9

При взаимодействии модельного катализатора Pt/Al_2O_3 со смесью SO_2 и кислорода в интервале температур 30-400°C на поверхности оксида алюминия происходит образование сульфат-ионов, которые характеризуются линией $S2p_{3/2}$ с энергией связи ~169.0 эВ. Когда реакция протекает при $T \leq 200^\circ C$, наряду с сульфат-ионами на Al_2O_3 на поверхности нанесенных частиц платины образуются сульфид-ионы, характеризуемые линией $S2p_{3/2}$ 162.2 эВ. В отличие от реакции модельного катализатора с NO_x , в случае взаимодействия с SO_x не наблюдается изменения состояния нанесенной платины (табл. 1).

Таким образом, в исследованиях, выполненных с модельными катализаторами Pt/Al_2O_3 и Pt/SiO_2 , показано, что входящий в состав выхлопных газов NO в смеси с кислородом способен переводить частицы нанесенной платины в окисленное состояние, что может негативно сказываться на активности катализатора. В результате взаимодействия Pt/Al_2O_3 со смесью SO_2 и O_2 окисления платины не происходит, но при температурах $\leq 200^\circ C$ может наблюдаться образование поверхностного сульфида платины.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-03-00266.

ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА, СОДЕРЖАЩИХ ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

**Созонтов В.И., Казаков В.В., Роменский А.В.,
Саломехина С.А.**

ЗАО «Северодонецкое объединение Азот», Северодонецк,
93400, Украина, Луганская обл., ул. Пивоварова, 5,
E-mail: ntc@azot.lg.ua

В странах СНГ и за рубежом остались неиспользованные растворы концентрированной азотной кислоты и оксидов азота, содержащие в качестве ингибирующих добавок HF , H_3PO_4 и I_2 . Запасы этих растворов, несоответствующих показателям качества, исчисляются сотнями тысяч тонн, и дальнейшее их хранение становится очень опасным для окружающей среды. В связи с чем явилось целесообразным разработать технологии, позволяющие переработать скопившиеся растворы и получить при этом необходимые и полезные продукты. Утилизация некондиционных растворов HNO_3 сводится к извлечению HF и I_2 и получению водных растворов для производства аммиачной или известково-аммиачной селитры и других минеральных удобрений.

Содержащие ингибиторы коррозии растворы $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ могут быть утилизированы несколькими способами: разбавлением водой или слабой азотной кислотой; извлечением фтористого водорода с помощью нитратов алюминия или кальция, а йода с помощью нитрата кальция или нитрата калия; ректификацией.

Первый способ является самым простым и доступным в аппаратурном оформлении. Однако присутствие йода в отходящих газах может привести к образованию взрывоопасного йодистого азота на стадии каталитической очистки с использованием аммиака. Кроме того, этот способ не позволяет извлекать, а затем использовать дефицитный йод.

Проведенные исследования позволили установить влияние HF и H_3PO_4 на константу равновесия реакции кислотообразования и определить степень поглощения HF . Однако, коррозионные испытания конструкционных материалов, показали, что при разбавлении растворов и снижении концентрации HF до 0,006% скорость разрушения металлов достигает $11 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$, в то время как при отсутствии HF этот показатель составляет около $1 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}$. Кроме того, при получении аммиачной селитры будет образовываться легколетучий и ядовитый фтористый аммоний.

СД-60

Возможность извлечения йода появляется при разбавлении йодсодержащих растворов без подачи воздуха в реактор. Исследования процесса выделения йода из растворов в твердую фазу, его растворимости в водных растворах азотной кислоты и кинетики испарения йода позволили установить оптимальные технологические параметры. При переработке 1т йодсодержащего раствора концентрированной азотной кислоты и оксидов азота получают 1,54т 60%-ной азотной кислоты и 1,5кг йода. Расход концентрированной азотной кислоты составляет 14кг, тепла 126 000кДж.

Физико-химические и технологические исследования позволили определить условия извлечения йода путем взаимодействия йодсодержащих растворов с твердыми солями нитратов кальция и калия с последующей фильтрацией суспензии. При утилизации 1т йодсодержащего раствора по разработанной технологической схеме получают 1,59т 58%-ной азотной кислоты и 5,24кг твердого йодсодержащего отхода. Расход нитратов кальция и калия составляет 3–4кг, затраты холода – 234 000кДж.

Перспективным способом является способ ректификация йодсодержащих растворов концентрированной азотной кислоты и оксидов азота, при котором в кубовом отходе получают кристаллы йодноватой кислоты, а в дистилляте чистый нитроолеум, перерабатываемый в 58%-ную азотную кислоту. При переработке 1т йодсодержащего раствора методом ректификации получают 1,59т 58%-ной азотной кислоты и 7,7кг твердого йодсодержащего отхода. Расход оксида кальция составляет 1,38кг, затраты тепла – 1 048 000кДж.

Сложным и энергоемким способом является ректификация фторсодержащих растворов азотной кислоты и оксидов азота, при котором в дистилляте получают практически безводный нитроолеум, содержащий HF , а в кубовом отходе – водный раствор азотной и фосфорной кислот. При переработке 1т фторсодержащего раствора методом ректификации получают 0,83т кондиционного нитроолеума, содержащего HF , и, 0,17т водного раствора азотной и фосфорной кислот, затраты тепла – 1 300 000кДж.

Наиболее перспективным способом переработки некондиционных продуктов является предварительное извлечение из них HF с помощью $Al(NO_3)_3$ или $Ca(NO_3)_2$. Физико-химические и технологические исследования показали, что существенное влияние на степень извлечения HF оказывают время взаимодействия, исходное соотношение реагентов, концентрация HNO_3 , содержание H_3PO_4 и диаметр пор фильтрующего элемента. При переработке 1т фторсодержащего раствора по разработанной технологической схеме получают 1,59т 58%-ной HNO_3 и 86кг безвредного твердого отхода.

ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СЕНСОРОВ И ДАТЧИКОВ С ЕМКОСТНОЙ СИСТЕМОЙ СЪЕМА СИГНАЛОВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ АНТРОПОГЕННЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

**Тимошенков С.П.¹, Калугин В.В.¹, Прокопьев Е.П.^{1,2},
Артемов Е.И.¹, Зотов С.А.¹, Рубциц В.Г.¹, Бритков О.М.¹,
Лапенко В.Н.¹**

¹*Московский Государственный Институт Электронной техники (технический университет), МИЭТ, 124498 Россия, Москва, Зеленоград, проезд 4806, д.5 E-mail: viktor118@mail.ru*

²*ФГУП ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова, 117218, Россия, Москва, ул. Б. Черемушкинская, 25. E-mail: epprokopiev@mail.ru*

Развитие современных технологий тесно связано с проблемами природоохранной деятельности и промышленной безопасности. Эти проблемы являются ключевыми в различных сферах жизни человека. Наше будущее во многом будет зависеть от решения именно экологических проблем, связанных с защитой земельного, водного и воздушного бассейнов, переработки и использования отходов производства, разработки и освоения ресурсо- и энергосберегающих технологий. Особую роль играют каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта, связанных с применениями современных аналитических методов контроля параметров окружающей среды. В настоящее время в МИЭТ ведутся работы по созданию миниатюрных датчиков и сенсоров для перспективного применимых при аналитическом контроле антропогенных загрязнений промышленностью и транспорта. К таким устройствам в первую очередь относятся такие микроэлектромеханические системы с емкостной системой съема сигналов и устройства на их основе как датчики давления, акселерометры, гироскопы. В связи с этим в данной работе предполагается обсудить возможности реализации аналитических методов контроля и проведения анализа параметров окружающей среды на основе аналитических устройств, разработанных в МИЭТ.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНОЛА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Третьяков В.Ф., Матышак В.А.* , Бурдейная Т.Н.,
Березина Л.А., Исмаилов И.Т.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский проспект, 29, E-mail: tretjakov@ips.ac.ru*

**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва,
ул. Косыгина, 4, E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru*

***Московская Государственная Академия тонкой химической
технологии им. М.В. Ломоносова, Москва, пр. Вернадского, 86*

Ухудшающаяся экологическая обстановка и сокращение запасов ископаемого топлива обуславливают необходимость поиска альтернативных источников энергии.

Одним из экологически чистых, возобновляемых источников энергии является водород, перспективным направлением использования его как топлива являются топливные элементы (ТЭ). Известно, что ТЭ высокочувствительны к ядам, предел чувствительности для полимерных мембранных топливных элементов к СО составляет < 20ppm.

В настоящее время существуют два основных направления по снижению концентрации СО в водородсодержащих газовых смесях. Первое направлено на полное удаление или снижение концентрации СО уже в процессе получения водородсодержащих газовых смесей из метанола. Наиболее активными катализаторами в этих процессах являются Cu-содержащие системы, в частности, промышленный катализатор синтеза метанола СНМ-1 (CuO/ZnO/Al₂O₃), который проявляет активность и в процессах получения водородсодержащих газовых смесей из метанола.

Второе связано с осуществлением дополнительной стадии очистки образующейся водородсодержащей газовой смеси от СО путем проведения реакции окисления.

Селективное каталитическое низкотемпературное окисление является наиболее эффективным способом для снижения концентрации СО в исходной газовой смеси до уровня, удовлетворяющего использованию в ТЭ. Основные требования, предъявляемые к катализаторам для этого процесса, – высокая активность в окислении СО при $t < 200^{\circ}\text{C}$ и низкая активность в окислении Н₂. Как правило, для этого процесса используют

катализаторы, в состав которых входят металлы платиновой группы (Pt, Rh, Ru) и золотосодержащие системы.

Оба направления связаны с разработкой эффективных и высоко селективных каталитических систем, для разработки которых необходимы данные о механизме реакций.

Для установления механизма процесса образования водорода в реакциях разложения, парового и окислительного риформинга метанола на каталитических системах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ спектрокинетическим методом первоначально проводилась идентификация промежуточных комплексов, образующихся при взаимодействии реагентов и их смесей с поверхностью образцов катализаторов в ходе стационарных измерений. На втором этапе изучались свойства наблюдаемых поверхностных комплексов путём проведения исследований в нестационарных условиях. В этих экспериментах проводились определение реакционной способности поверхностных соединений с целью установления их участия в образовании продуктов реакции. Установлено, что образование H_2 на $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит в результате рекомбинации атомов водорода на медных кластерах, CO_2 и CO образуются из формиатного и альдегидного комплексов, соответственно. На СНМ-1 основным источником CO_2 является карбонатный, H_2 – формиатный комплексы. CO образуется в результате разложения метилформиата (МФ).

На основании проведенных систематических исследований закономерностей протекания реакции селективного окисления CO на Cu -, Co -, Au -, $\text{Pd}/\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$ каталитических системах установлено, что наиболее эффективными в реакции окисления CO в водородсодержащих газовых смесях являются Cu и $\text{Au}/\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Zr}_{1-x-y}\text{O}_2$ композиции. Разработанные Au - и Cu - нанесенные на $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ каталитические системы проявляют высокую активность и селективность в реакции селективного окисления CO на реальных газовых реакционных смесях (CO – 1.5, O_2 – 3.0, H_2 – 50, CO_2 – 15, $0\div 15$ H_2O , He до 100). Полученные катализаторы позволяют достичь остаточную концентрацию CO в водородсодержащих газовых смесях менее 20 ppm, что удовлетворяет требованиям к чистоте водорода для топливных элементов.

МАРГАНЕЦЕМЕТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ДОЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ВЫБРОСНЫХ ГАЗАХ

Трошина В.А., Голосман Е.З.

ОАО Новомосковский институт азотной промышленности (ОАО НИАП), 301650 Тульская обл., Новомосковск, ул. Кирова, 11; e-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

Проведенные исследования показали эффективность применения для очистки отходящих газов, содержащих органические примеси и оксид углерода, марганецеметных катализаторов, разработанных в ОАО НИАП: НТК-10-7ф (Cu-Zn-Mn-Al-Ca), Mn-Al-Ca и ГТТ (Cu-Ni-Mn-Al-Ca) (ОАО НИАП совместно с МГУ, НВФ «ТИМИС»). Контакты обладают высокой механической прочностью (1,5-3,5 кг/мм²гран.), развитой удельной поверхностью (70-130м²/г), низким насыпным весом (1,0-1,5кг/л). Текстуальные и прочностные характеристики сохраняются на высоком уровне в широком диапазоне температур. Катализаторы показали высокую активность в процессах очистки газовых выбросов от большого числа органических веществ: бензола, толуола, ацетона, крезольных и бескрезольных лаков, стирола, кумола, изопропилового спирта, компонентов выбросов производства капролактама и адипиновой кислоты – циклогексана, циклогексанола, циклогексанона и др. Исследования проводились на лабораторных установках различных организаций (ОАО НИАП, ГИАП, ВНИИОС НК, МГУ, ИК СО РАН и др.), а также на промышленных установках, например, Подольского завода «Микропровод», Чебоксарского кабельного завода и др. Причем высокая степень очистки (>98%) достигается при относительно низких температурах 200-450°С, что экономически выгодно и упрощает аппаратное оформление процесса. Технология приготовления катализаторов относительно проста, малоотходна и позволяет получать гранулы различных форм и размеров: формованные и прессованные таблетки, кольца, экструдаты и т.д. Промышленный выпуск данных контактов осуществляется катализаторным производством ОАО НИАП.

На рис.1 приведены результаты испытания активности различных катализаторов в тестовой реакции глубокого окисления бензола на лабораторной установке проточного типа при $W=30000\text{ч}^{-1}$ и концентрации бензола в воздушном потоке 4-6г/м³. Из графика видно, что наиболее активным в данной серии является

восстановленный при 250°C в водороде алюмопалладиевый АОК-78-21 (рис. 1а, кривая 1); катализатор без предварительного восстановления (рис.1а, кривая 2) работает заметно хуже. После перегрева в реакционной среде при 650°C активность этих катализаторов снижается и практически одинакова для восстановленного и невосстановленного образца (рис. 1б, кривые 1,2), при этом температура 50%-ного превращения бензола ($T_{\alpha=50\%}$) для восстановленного АОК-78-21 повышается на 70-80°C. Среди катализаторов, не содержащих благородные металлы, разработанные в ОАО НИАП марганцецементные катализаторы НТК-10-7ф, Mn-Al-Ca и ГТТ (рис. 1а, кривые 6,7,8) являются одними из лучших, причем их активность близка к невосстановленному АОК-78-21 (рис. 1а, кривая 2).

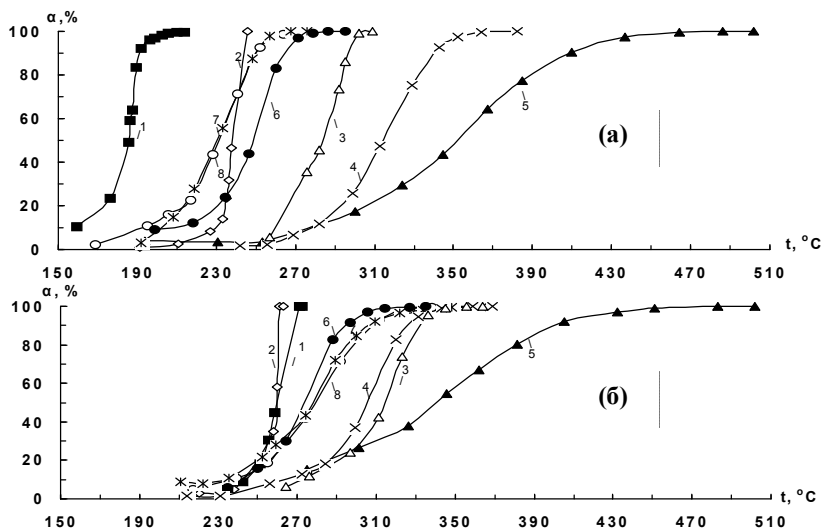


Рис. 1. Зависимость степени превращения бензола от температуры процесса, полученная на различных катализаторах до (а) и после перегрева в реакционной среде при 650°C (б):

- 1 – АОК-78-21 (Al-Pd, восстановленный в H_2 при 250°C);
- 2 – АОК-78-21 (Al-Pd без предварительного восстановления);
- 3 – АОК-78-56 (Al-Co-Cr); 4 – ИКТ-12-8 (Al-Cu-Cr); 5 – ИКТ-12-40 (Mn-Al);
- 6 – НТК-10-7фп (Cu-Zn- Mn-Al-Ca); 7 – ГТТ (Cu-Mn-Ni-Al-Ca); 8 – MnAlCa.

Высокая (>99,99%) степень превращения бензола достигается на этих контактах при 250-290°C, в то время как для других испытанных оксидных катализаторов: алюмомеднохромового АОК-78-56, алюмокобальтхромового ИКТ-12-8, алюмомарганцевого ИКТ-

СД-63

12-40 (рис. 1а, кривые 3,4,5) рабочие температуры заметно выше и составляют 310-510°C. После перегрева активность катализаторов несколько снижается, но для марганеццементных систем (рис. 1б, кривые 6,7,8) $T_{\alpha=50\%}$ на 40-70°C ниже по сравнению с другими оксидными системами (рис. 1б, кривые 3,4,5).

Учитывая, что стоимость разработанных марганеццементных контактов на данный момент в десятки раз меньше стоимости палладиевых катализаторов, технология приготовления достаточно проста и малоотходна, то их применение для процессов очистки газовых выбросов от органических примесей может оказаться эффективным и экономически выгодным.

СВЕРХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИДНЫЙ ЭКСТРАКЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС В ЗАДАЧЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Тяпкин Е.В., Шарафутдинов И.Р., Яруллин Л.Ю.,
Билалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.**

*Казанский государственный технологический университет,
кафедра ТОТ, 420015 Казань, ул. К. Маркса, 68,
тел. (843)219-42-11, e-mail: evgenrich@mail.ru*

Сверхкритические флюидные технологии, можно сказать с уверенностью, перешли из разряда перспективных в реально эффективные. Подтверждением этому служат многочисленные примеры промышленных реализаций, в том числе и в многотоннажных вариантах, в различных отраслях промышленности, таких как: пищевая, фармацевтическая, нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая, химическая и другие. Вместе с тем, не редко, а скорее часто предлагаемые технологии в основе промышленных реализаций, ввиду заведомо более высокого качества продукции и соответствующей рыночной стоимости, не проходят этапа технико-экономической оптимизации, который мог бы снизить себестоимость готовой продукции, а бизнес сделать еще более прибыльным.

На примере регенерации палладиевого катализатора проведено исследование сравнительной эффективности сверхкритического экстракционного процесса при различных направлениях движения экстрагента в экстракторе (рисунок).

В качестве экстрагента использована пропан-бутановая смесь с концентрацией 50 % вес. Экстракционный процесс был осуществлен при $t=150$ °С и $P=60$ бар. Область значений числа Re до 20 стимулирует организацию экстракционного процесса с нисходящим направлением движения экстрагента.

Данная работа выполнена в рамках гранта РФФИ (РФФИ 06-08-08136-офи) и при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

СД-64

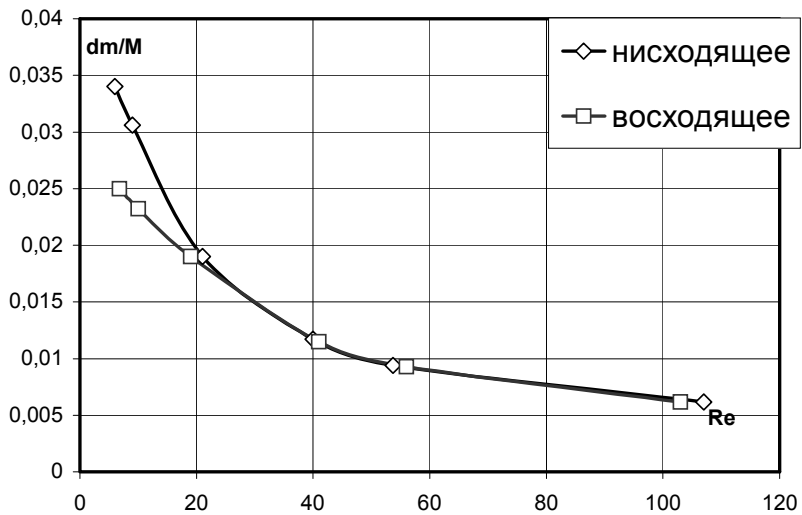


Рисунок. Изменение массы палладиевого катализатора в процессе его регенерации при различных направлениях движения экстрагента.

СТАБИЛИЗАТОРЫ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**Ульянова М.А., Ферапонтов Ю.А.***ОАО «Корпорация «Росхимзащита»,
392680 Тамбов, Моршанское шоссе, 19.**E-mail: nih1@tambovnihi.ru*

Традиционно под термином катализ понимают процесс ускорения химических реакций за счет снижения энергии активации процесса.

Однако существует множество процессов, когда требуется не ускорение, а скорее снижение скорости, как основной, так и побочных реакций.

В таком случае применяют термин «ингибирование», реже «стабилизация» и обсуждают при этом явление отрицательного катализа.

Теории положительного катализа широко развиваются благодаря промышленному использованию в процессах основного неорганического и органического синтеза. Примеры отрицательного катализа специфичны и обсуждаются гораздо реже.

При разработке технологии получения пероксидов щелочных металлов в водной среде существует проблема стабилизации щелочных растворов пероксида водорода. Необходимо отметить, что взаимодействие пероксида водорода и щелочи при нормальных условиях – ярко выраженный экзотермический процесс.

Сложность получения целевого продукта в таких условиях заключается в том, что исходный компонент способен к самопроизвольному разложению, скорость которого увеличивается под воздействием щелочи и микропримесей, а конечный целевой продукт, например, надпероксид калия, бурно реагирует с водой, с выделением кислорода. При этом сильно уменьшается содержание надпероксида (показатель – активный кислород) в конечном продукте.

Под стабильностью такого раствора понимается способность сохранять свой активный кислород в течение длительного времени.

Для получения целевого продукта с максимальным содержанием основного вещества необходимо не только проведение процесса при оптимальных технологических параметрах (температуре и концентрации), но и применение при синтезе катализаторов - стабилизаторов. Наличие последних при

СД-65

синтезе является фактором, определяющим качество получаемого продукта.

Поскольку, надпероксиды щелочных металлов используются в основном как сырье для регенеративных продуктов, предназначенных для средств защиты органов дыхания человека, при выборе стабилизаторов накладывались специфичные ограничения. Например, эти вещества при применении не должны создавать в генерируемом кислороде вредные для дыхания примеси, либо создавать пожароопасные ситуации. Поэтому в данном случае ряд известных на сегодняшний день стабилизаторов щелочных растворов пероксидных солей, применяемых в основном при отбелке тканей, не могут быть использованы в целях получения надпероксидов калия или пероксида лития.

Экспериментальное сравнение стабилизирующих свойств известных ранее из литературных данных веществ - стабилизаторов растворов пероксида водорода, а именно, солей магния, кремневой и борной кислоты, фосфатов и пиррофосфатов натрия подтвердили, что наиболее эффективными из этих соединений являются сульфаты или хлориды магния. В ходе проведенных исследований нами были определены оптимальные концентрации каждого стабилизатора в растворе, обеспечивающие максимальную длительность сохранности его свойств, а также максимальное содержание основного вещества в конечном продукте.

Нами было найдено, что стабилизирующим действием в системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}_2$ обладает моногидрат пероксида лития. При этом максимального стабилизирующего эффекта можно достичь при совместном введении сульфата магния и пероксида лития. Привлекло внимание, что эффект стабилизации наблюдается при введении катализаторов - стабилизаторов разного типа, влияющих на скорость реакций протекающих по ионному механизму и обрывающих радикальное развитие цепей. Проведенные эксперименты позволяют сделать предположение о типах механизмов протекающих реакций.

Было отмечено, что наиболее стабильные растворы удается получать при последовательном введении сульфата магния и пероксида лития, причем, отмечается, что для достижения максимального эффекта пероксид лития необходимо вводить при pH раствора не менее 10.

Исследование состава конечного продукта на основе надпероксида калия полученного в идентичных условиях с использованием смеси стабилизаторов показывает, что при этом

получается продукт с содержанием основного вещества примерно на 15% больше, чем при использовании одного сульфата магния. Содержание примесей соединений лития в конечном продукте не превышает 1% масс.

Введенные в состав полученного продукта добавки оказывают стабилизирующее действие и на свойства конечных форм регенеративных продуктов. Так введение на стадии синтеза сульфата магния приводит к снижению скорости выделения кислорода в начальный период в 2- 4 раза, что требует добавки в конечный продукт «положительных катализаторов», например сульфатов или оксихлоридов меди, которые ускоряют разложение пероксидных соединений, что приводит к ускорению разложения продукта, соответственно, к повышению тепловыделения и дальнейшему разогреву слоя продукта. В свою очередь это может отрицательно сказаться на потребительских свойствах изделия.

Введение пероксида лития, при прочих равных условиях, позволяет получать в начале стабильный раствор, а затем продукт, с высоким содержанием активного кислорода, генерирующий кислород без дополнительного каталитического действия.

Возможность синтеза такого продукта позволяет исключить стадию смешения, необходимую для введения «положительных» катализаторов, а в процессе эксплуатации снизить влияние экзотермических эффектов на температуру генерируемого кислорода.

СД-66

**ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДАМИ
КАТАЛИЧЕСКОЙ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ**

Ушакова Л.Л., Лермонтов С.А.

*Институт физиологически активных веществ РАН,
Черноголовка, ushakova@ipac.ac.ru*

Биодизель, смесь алкиловых эфиров жирных кислот, получается переэтерификацией растительных масел спиртами.

Мы исследовали переэтерификацию подсолнечного масла метанолом двумя способами. При использовании первого – некаталитического – способа проведения реакции переэтерификации мы применяли субкритический (220 °С) метанол ($t_{\text{крит.}} = 239,4$ °С). Оказалось, что конверсия в биодизель (масло : метанол = 1 : 30) составляет 90%.

Второй способ – это катализ реакции переэтерификации так называемыми твердыми суперкислотами – SO_4/TiO_2 , SO_4/SnO_2 , $\text{NiSO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Мы нашли, что наиболее активным катализатором переэтерификации является сульфатированная двуокись титана. При её использовании конверсия масла в биодизель была практически количественной при 170 °С.

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Хаминец С.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Егиазаров Ю.Г.

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, yegiazarov@ifoch.bas-net.by*

Новые формы активированных углей, такие, как углеродные ткани и нетканые полотна в качестве носителей катализаторов вызывают все возрастающий интерес.

В качестве исходного материала в настоящей работе использовано нетканое углеволоконистое полотно карбопон (ПО «Химволокно», г. Светлогорск, Беларусь), получаемое карбонизацией вискозного волокна. Адсорбционно-структурные характеристики карбопона: диаметр волокна 5-10 мкм, сорбционный объем (по воде) 0.64 см³/г, средний диаметр пор 23 Å, удельная поверхность по адсорбции азота 780 м²/г.

Углеволоконистый сульфокатионит (сульфокарбопон) получали путем радиационно-химического модифицирования исходного карбопона сополимером стирола и дивинилбензола. Для этого пластины карбопона пропитывали раствором мономеров и помещали в канал реактора гамма-установки с источником ⁶⁰Со. Мощность облучения составляла 4.6 кГр/ч. Массовую долю сополимера варьировали путем изменения дозы облучения. Полученные образцы матрицы сульфировали концентрированной серной кислотой при 100°C.

Был приготовлен ряд образцов платиносодержащих катализаторов на основе карбопона и сульфокарбопона. Образцы получали методами пропитки, нанесения из гидрозоля и ионного обмена. Каталитическую активность в реакции окисления монооксида углерода кислородом воздуха определяли в проточной системе при варьировании объемной скорости подачи исходной газовой смеси (содержание монооксида углерода 0.1 – 0.6 %) в пределах 600 – 3200 ч⁻¹.

Достаточно высокую активность проявили платиносодержащие образцы на основе сульфокарбопона, полученные многократным ионным обменом из раствора аммиаката платины с восстановлением металла водородом (180°C) после каждой стадии обмена. Так, в присутствии образца 5.4Pt/сульфокарбопон (5 циклов обмен-восстановление) при 16°C и объемной скорости

СД-67

подачи газовой смеси (0.6 об.% СО в воздухе), равной 600 ч^{-1} , достигается 100%-ная конверсия СО.

В более жестких условиях (объемная скорость 1500 ч^{-1} , 0.5 об.% СО) 100%-ная конверсия СО достигается при 70°C (рис. 1, кривая 1).

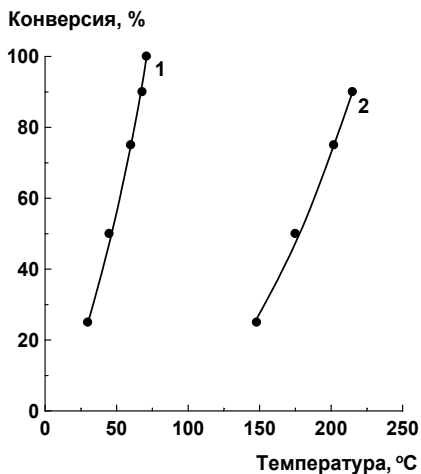


Рис. 1. Зависимость конверсии СО от температуры при объемной скорости подачи газовой смеси (0.5 % СО), равной 1500 ч^{-1} :

1 – 5.4%Pt/сульфокарбон (пятикратный ионный обмен),
2 – 5%Pt/сульфокарбон (пропитка водным раствором аммиака Pt).

Образцы катализаторов, полученные пропиткой исходного карбона спиртовым раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением в токе H_2 и содержащие всего 0.5 % Pt, практически не

уступают по активности многоцикловым ионообменным образцам.

Как видно из рис. 2, лучшие катализаторы этой серии, позволяющие в условиях эксперимента достигнуть 100%-ной конверсии СО при 55°C , получены восстановлением при $400 - 450^\circ\text{C}$.

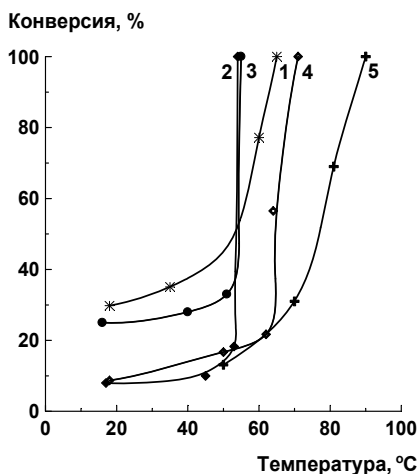


Рис. 2. Зависимость конверсии СО от температуры при объемной скорости подачи газовой смеси (0.1 % СО), равной 3200 ч^{-1} .

Температура восстановления, °C:
350 (1), 400 (2), 450 (3), 500 (4),
650 (5).

На основании электронно-микроскопических исследований сделан вывод о том, что высокая активность синтезированных платиносодержащих образцов обусловлена наличием в них высокодисперсной платины (размер частиц 1-4 нм).

ДВИЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ В НЕПОДВИЖНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ

Ханаев В.М., Борисова Е.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, khan@catalysis.ru*

В настоящее время одним из наиболее распространенных методов утилизации органических отходов является их сжигание в традиционных энерготехнологических установках с высокотемпературным (обычно около 1200 °С) факельным или слоевым сжиганием топлива. Всем традиционным отопительным системам с факельным или слоевым сжиганием топлива присущи общие недостатки, основным из которых является большой выброс в атмосферу токсичных продуктов сгорания (оксидов азота и серы, монооксида углерода, бензпиренов). Стоимость оборудования для обезвреживания дымовых газов сопоставима со стоимостью основного технологического оборудования таких установок. Эти затраты резко возрастают с увеличением объема сжигаемого низкосортного топлива (особенно твердого) и ужесточением природоохранных требований. Проблема утилизации этих отходов может быть решена путем развития технологии сжигания в каталитических неподвижных насадках [1].

Использование каталитически активной насадки для переработки твердых веществ в газовом потоке имеет широкие перспективы. Использование катализатора, дисперсной фазы и газового потока позволяет резко снизить температуры процесса и максимально совместить процессы тепловыделения и переработки веществ. На каталитически активной насадке возможна переработка некондиционного твердого углеродсодержащего топлива, угольной пыли, углеродсодержащих материалов, переработка которых традиционными способами затруднительно из-за большого содержания минерального остатка или уноса, а также повышении степени превращения и уменьшении температуры осуществления процесса. За счет движения углеродсодержащего материала в режиме транспорта через каталитически активную насадку предотвращается смешение исходного углеродсодержащего материала с продуктами реакции. Насадка интенсифицирует процессы тепломассообмена, что позволяет быстро нагревать и перерабатывать твердые углеродсодержащие материалы [2]. Использование потока твердых

СД-68

частиц в каталитическом реакторе с неподвижным слоем в качестве теплоносителя представляет особый интерес для проведения химических процессов с большими как эндо-, так и экзотермическими тепловыми эффектами [6]. Для оценки эффективности подвода тепла с помощью дисперсной фазы важно знать закономерности движения частиц в зернистом слое. В то же время, изучение потоков частиц внутри зернистого слоя сопряжено с определенными трудностями. К ним относятся: непрозрачность зернистого слоя, сложность помещения внутрь каких-либо зондов.

Движение частиц в каталитической насадке существенно отличается от движения в пустом объеме. Это связано с тем, что на движение существенное влияние оказывают столкновения частиц с насадкой. Поэтому целью данной работы было развитие новых подходов для описания движения частиц и экспериментальная проверка сжигания углеродсодержащего материала (УСМ). В данной работе экспериментально было изучено влияние размеров и формы катализатора на концентрацию дисперсной фазы в каталитическом слое при различных расходах дисперсной фазы. Измерения проводились методом отсечки. В условиях проведения газофазной экзотермической реакции на катализаторе были проведены измерения теплообмена катализатора с дисперсным потоком, а также влияние дисперсного потока на скорость газофазной реакции. При движении через зернистый слой мелких частиц угля, а также углеродных частиц (сажа) было изучено влияние температуры слоя и катализатора на степень превращения дисперсного потока. Методами дериватографии было показано влияние различных катализаторов на температуру зажигания углеродных частиц (сажи).

Для описания экспериментальных данных была разработана математическая модель, описывающая движение одиночных частиц через неподвижный слой насадки. Расчеты по модели удовлетворительно описывают результаты экспериментов.

Литература

1. Патент № 2189527(РФ). Способ переработки твердых углеродсодержащих материалов и устройство для его осуществления. / Ханаев В.М., Носков А.С., Сметанин Р.В., 2002.
2. Barysheva L.V., Borisova E.S., Khanaev V.M., Kuzmin V.A., Zolotarskii I.A., Pakhomov N.A., Noskov A.S. [Motion of particles through the fixed bed in a gas-solid-solid downflow reactor](#) CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL – LAUSANNE - 2003 VOL 91; NUMBER 2-3, page(s) 219-225 Elsevier Science B.V., Amsterdam.

3. A.V. Matveev, L.V. Barysheva, I.V. Koptug, V.M. Khanaev, A.S. Noskov. Investigation of fine granular material flowthrough a packed bed\ Chemical Engineering Science 61 (2006) 2394 – 2405
4. A.V. Matveev, I.V. Koptug, V.M. Khanaev, L.V. Barysheva, A.S. Noskov, «NMR studies of liquid, gas and solid particles flow in catalysis», 13th International Congress on Catalysis, Paris (France), 11-16 July, 2004, Book of abstracts 2, p.187.
5. A.V. Matveev, I.V. Koptug, V.M. Khanaev, L.V. Barysheva, E.S. Borisova, O.V. Chub, O.P. Klenov, A.S. Noskov, «NMR studies of liquid, gas and solid particles flow in catalysis», 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, Praha (Czech Republic), 22-26 august, Summaries 3, 2004, p.937.
6. Патент N 2178399(РФ). Способ каталитического дегидрирования углеводородов. / Золотарский И.А., Пахомов Н.А., Барышева Л.В., Кузьмин В.А., Носков А.С., Зудилина Л.Ю., Лахмостов В.С., Ханаев В.М. 2002.
7. А.В. Матвеев, И.В. Коптюг, В.М. Ханаев, Л.В. Барышева, А.С. Носков. Исследование потоков жидкостей, газов и сыпучих тел методом ЯМР томографии. *Материалы VI Российской конференции «Механизмы каталитических реакций»*, Москва, 1-5 октября 2002 г. Т.2, С.230-231.

НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАТА

Чудиновская В.Л., Дьяченко Ю.С., Трусова Е.А.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
119991 Москва, Ленинский проспект, 29
E-mail: trusova@ips.ac.ru*

Одним из наиболее эффективных путей снижения экологически вредных примесей в выхлопных газах транспорта является использование низкосернистых моторных топлив. Однако традиционная гидроочистка углеводородных (УВ) фракций одновременно приводит к снижению октанового числа за счет гидрирования олефинов. В данном сообщении представлены результаты по синтезу и исследованию текстуры, морфологии и каталитической активности никелевого катализатора с мезопористой (3-9 нм) структурой, который в «мягких условиях» способен сочетать глубокое гидродесульфирование (ГДС) и изомеризацию углеводородов.

Катализатор с брутто формулой $3.3\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot 0.1\text{TiO}_2 \cdot 3.2\text{SiO}_2$ (НК) был получен «мокрым» методом с использованием мезопористого силиката $\text{Ti}_{0.03}\text{Si}_{0.97}\text{O}_2$ [1], ацетата никеля и органического темплата. Текстуру и морфологию синтезированных титан-силиката и катализатора на его основе исследовали комплексом инструментальных методов: БЭТ, рентгеновской дифракции, Фурье-ИК-спектроскопии, СЭМ, ПЭМ и АСМ. Исследование каталитической активности проводили в газовой фазе при температурах 80-200°C, давлении 1 атм и объемной скорости $>7 \text{ ч}^{-1}$.

На примере гексановых растворов 2-пропилтиолана, 3,4-тетраметилтиолана и тиофена было показано, что:

- НК без предварительного осернения проявлял высокую активность в ГДС при 80°C
- при температуре $>100^\circ\text{C}$ конверсия S-содержащего компонента достигала 98-100%
- при температуре $>150^\circ\text{C}$ параллельно с ГДС происходила изомеризация УВ скелета всех компонентов смеси (табл.)
- в течение 250 ч эксперимента НК сохранял первоначальную активность

Таким образом, показано, что синтезированный мезопористый НК проявляет высокую ГДС способность в сочетании с изомеризацией УВ скелета в мягких условиях и является

перспективным для разработки на его основе катализатора глубокого обессеривания, способного одновременно повышать октановое число топливных фракций.

Таблица. Основные реакции и состав продуктов ГДС и изомеризации (вес.%) для различных модельных гексановых растворов S-содержащих компонентов: S1, S2 и S3.

Температура реакции, °С	0.8 вес.% S1			1.0 вес.% S2			1.2 вес.% S3		
	Гексан	S1	Σn/iC ₆₊	Гексан	S2	Σn/iC ₆₊	Гексан	S3	Σn/iC ₆₊
80	-	-	-	~100	следы	0	-	-	-
100	100	0	0	~100	следы	0	~99.97	0.03	следы
120	-	-	-	~100	следы	0	-	-	-
150	~100	0	следы	~99	следы	<1(i/c-C ₆₊)	74	0	26
200	80	0	20	~99	следы	<1(i/c-C ₆₊)	74	0	26
Реакции	$C_4H_7S-C_3H_7 + H_2 \rightarrow n/i-C_7H_{16} + S_{Cat}$ (1) $n-C_6H_{14} \rightarrow i-C_6H_{14}$ (2)			$n-C_6H_{14} \rightarrow i-C_6H_{14}$ (2) $C_9H_{14}S + H_2 \rightarrow C_6H_{10}(CH_3)_2 + S_{Cat}$ (3)			$n-C_6H_{14} \rightarrow i-C_6H_{14}$ (2) $C_4H_4S + H_2 \rightarrow \Sigma C_4 + S_{Cat}$ (4) $[\Sigma C_4] = CH_2=CH-CH=CH_2 + CH_2-CH=CH-CH_2 + CH_3-CH-CH=CH_2$ $C_6H_{14} + \Sigma C_4 \rightarrow \Sigma n/iC_{10}$ (5)		

Литература

1. E.A. Trusova, G.N. Bondarenko, O.A. Pakhmanova, E.V. Slivinsky, in Book of the 4th International Mesostructured Materials Symposium (IMMS 2004). Cape Town, South Africa. May 1-4, 2004. P. 47.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА И СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чупова И.А.*, Кононенко В.И.*, Петров Л.А.,
Селезнева А.С.****

**Институт химии твердого тела Уральского отделения
Российской Академии Наук, 620041, ГСП-145, Екатеринбург,
ул. Первомайская, 91, E-mail: chupova@ihim.uran.ru*

***Институт органического синтеза Уральского отделения
Российской Академии Наук, 620041, ГСП-147, Екатеринбург,
ул. Академическая/С.Ковалевской, 20/22, E-mail: petrov@ios.uran.ru*

Ежегодный рост потребления топлива в различных областях промышленности и на транспорте ведет к увеличению объема поступающих в атмосферу вредных веществ, а уровень загрязнения городов значительно превышает нормативные пределы за счет токсичных выбросов в атмосферу веществ, поступающих с выхлопными газами автотранспорта. Исследуемые металлические катализаторы имеют достаточно широкий спектр применения. С их помощью можно будет производить очистку газовых выбросов от вредных примесей (в частности, от монооксида углерода), производить синтез углеводородов из оксида углерода и водорода (синтез Фишера-Тропша), используя металлические порошки в качестве носителей кобальтовых катализаторов.

В данной работе представлены результаты разработки принципов оптимизации окислительно-восстановительных гетерогенных каталитических процессов органического синтеза путем конструирования полифункциональных каталитических систем, основой которых являются высокоактивные ультрадисперсные металлические порошки (сплавы РЗМ с алюминием, ЩЗМ, кобальтом) для конкретных технологий органического синтеза: окисление СО, получение углеводородов из СО и Н₂ по реакции Фишера – Тропша.

Методами газоплазменной переконденсации и механического измельчения получен ряд высокодисперсных сплавов Al-РЗМ-ЩЗМ, Al-РЗМ, РЗМ-Со с различной степенью дисперсности, которые предложено использовать в качестве катализаторов и носителей катализаторов в реакциях превращения одноуглеродных молекул.

Методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, эллипсометрии, рентгенофазового, хроматографического и химического анализов исследована каталитическая активность

указанных систем в реакции глубокого окисления оксида углерода (II). Взаимодействие образцов с газообразными реагентами изучали на установке, включающей кварцевый реактор проточного типа и хроматограф. Температуру опытов варьировали от 373 К до 773 К. Состав модельной газовой смеси: 10%CO, 15%O₂, 75%N₂. Конверсию CO рассчитывали на основании данных газохроматографического анализа. Исследования реакции окисления CO показали, что каталитическая активность высокодисперсных порошков сплавов систем Al-PЗМ-ЩЗМ, Al-PЗМ, PЗМ-Co изменяется в широких пределах в зависимости от легирующего элемента, его содержания и величины удельной поверхности порошка сплава. Установлено влияние поверхностной активности легирующего элемента на каталитическую активность исследуемых систем. Конверсия CO в присутствии исследованных порошкообразных металлических катализаторов составила 50-100% при температурах 170÷ 500 °С.

В качестве носителей Co-катализаторов в реакции Фишера-Тропша использовали ультрадисперсные порошки сплавов алюминия, содержащие Ce, Sm, а также Ga, Co, заметно отличающиеся природой входящего в их состав ультрадисперсного носителя, а, следовательно, и каталитическими свойствами.

Результаты исследований показали, что все полученные образцы проявили активность в указанном процессе. В присутствии изученных образцов получены углеводороды, состоящие в основном из парафинов нормального строения (52%-57%), и этот показатель несколько превышает таковой для обычных носителей. Отмечена высокая вероятность роста углеводородной цепи α , которая была в пределах от 0,78 до 0,82. При оптимальной температуре синтеза активность катализаторов изменялась в интервале $0,82 \cdot 10^{-6}$ – $2,33 \cdot 10^{-6}$ моль CO/с/гCo. Активность катализатора на основе нелегированного ультрадисперсного порошка алюминия составила $1,79 \cdot 10^{-6}$ моль CO/с/гCo. Введение легирующих добавок PЗМ привело к увеличению удельной активности катализаторов в синтезе углеводородов из монооксида углерода и водорода с $1,79 \cdot 10^{-6}$ до $2,33 \cdot 10^{-6}$ моль CO/с/гCo. Максимальный выход жидких углеводородов составил 111,4 г/м³. В настоящее время представляет интерес поиск новых порошкообразных каталитических систем, в присутствии которых из CO и H₂ образуются углеводороды, которые характеризуются вероятностью роста углеводородной цепи α больше 0,8. Применение металлических катализаторов открывает новые возможности получения активных и селективных каталитических систем в реакциях с участием CO.

СПОСОБЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПОГЛОТИТЕЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АММИАКА

**Шаркина В.И., Михалина Л.Н., Ермина З.Е.,
Щанкина В.Г., Серегина Л.К., Соболевский В.С.**

*«Новомосковский институт азотной промышленности»,
ОАО НИАП, Тульская обл., Новомосковск, ул. Кирова, 11,
E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru*

В последнее время, в связи с экологическими и экономическими проблемами чаще появляются работы, посвященные утилизации выгруженных катализаторов. Решение этой проблемы способствует снижению загрязнения окружающей среды и дает дополнительный источник сырья для различных производств.

В данном сообщении рассматриваются способы рационального использования отработанных катализаторов (средне- и низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром) и поглотителя сернистых соединений, эксплуатируемых в крупных агрегатах синтеза аммиака.

Катализатор среднетемпературной конверсии СО (СТК) перегружается по причине снижения прочности и активности. В работе изучены физико-химические свойства отработанного железохромового катализатора. Показано, что по фазовому составу контакт после эксплуатации представляет собой в основном оксид Fe_3O_4 и незначительное количество активного компонента (Fe_2O_3). Соединений хрома рентгенофазовым анализом не выявлено.

Используя различные технологические приемы, из отработанного контакта получен железохромовый катализатор, по активности и стабильности не уступающий товарному продукту. Для проверки воспроизводимости технологии была приготовлена укрупненная партия. Показано, что прочность полученного СТК выше, чем у исходного катализатора, поэтому он может быть использован в качестве лобового слоя в реакторе конверсии СО. Себестоимость такого образца ниже, чем у исходного контакта. На основе отработанного СТК также был приготовлен образец, используемый в очистке отходящих газов от органических примесей при концентрации углеводородов порядка $1,5 \text{ г/м}^3$.

Выгруженный из колонны катализатор низкотемпературной конверсии СО представляет собой оксиды меди цинка, алюминия и сложные цинк-алюмохромовые шпинели. При определении его

каталитической активности было найдено, что она может быть различной по высоте слоя в колонне (от нулевой до первоначальной). Образец с высокой каталитической активностью при сохранении прочности может использоваться в качестве лобового слоя. Другой вариант – это извлечение меди, – сырья для приготовления различных медьсодержащих катализаторов. Найдены оптимальные условия, при которых оксид меди извлекается практически полностью. Из 1 тонны катализатора можно получить 500 кг CuO или 700 кг основного карбоната меди, свойства которого идентичны товарному сырью. После извлечения основного компонента-меди – остаток, представляющий собой смесь цинкалюмохромовой шпинели и высокодисперсного оксида алюминия, обладает высокой термостойкостью и не разлагается до 900°C . Он может использоваться как носитель для различных каталитических систем и в лако-красочной промышленности в качестве грунтовок, обладающей, как показали данные испытаний, хорошими антикоррозионными свойствами, сопоставимыми со стандартом.

Поглотитель сернистых соединений после эксплуатации представляет собой в основном сульфид цинка, поэтому первой задачей была необходимость перевести сульфид в оксид цинка. Для этого известны различные способы, один из которых – прокаливание на воздухе при высокой температуре. Образовавшиеся оксиды серы улавливаются водой с получением слабой серной кислоты, а прокаленный продукт – грубодисперсный ZnO – технологическим приемом переводится в активный оксид цинка, который может использоваться в технологии катализаторов и поглотителей. Нами изучены параметры этого процесса, выявлены оптимальные показатели его проведения. Получение активного оксида цинка в опытно-промышленном масштабе свидетельствует о возможности промышленной переработки отработанного поглотителя серы.

Таким образом, на примере катализаторов конверсии CO водяным паром и поглотителя сернистых соединений показана возможность их рационального использования.

СД-72

СТАБИЛЬНЫЕ ЗОЛИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА

**Н.В. Шикина¹, З.Р. Исмагилов¹, Ф.В. Тузиков¹, Л.Т. Цикоза¹,
В.Ф. Зарытова², В.В. Зиновьев³, С.Н. Загрельный⁴**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия, shikina@catalysis.ru*

²*ИХБФМ СО РАН, Новосибирск, Россия*

³*ФГУН ГНЦ ВБ «Вектор», Новосибирск, Россия*

⁴*НГУ, Новосибирск, Россия*

Уникальность свойств частиц TiO_2 , обусловленная наноразмерным эффектом, может быть востребована в различных областях высокотехнологичных, наукоемких отраслей народного хозяйства, использующих нанотехнологии. Известно, что диоксид титана является основным элементом катализаторов защиты окружающей среды от техногенных выбросов в атмосферу загрязняющих веществ [1,2]. Содержание TiO_2 в современных катализаторах DeNOx (компания Халдор-Топсе) составляет 80 % вес., наиболее эффективный катализатор процесса Клауса типа CRS-31 (компания Axxens Procatalyse) содержит в своем составе до 83% диоксида титана. Широкое использование диоксида титана в каталитических технологиях обусловлено его характеристиками, определяющими из которых являются высокая стабильность структурно-механических свойств при вариации условий эксплуатации, гидротермальная стабильность, высокая стойкость в отношении каталитических ядов.

Существенное качественное улучшение характеристик катализатора можно прогнозировать в случае использования диоксида титана в нанодисперсном состоянии [3]. Поэтому для создания конкурентоспособных каталитических систем необходимо получение фундаментальных знаний по изучению закономерностей формирования TiO_2 на стадии приготовления золь, разработке наноструктурного дизайна диоксида титана с заданными характеристиками.

Для решения поставленной цели были проведены исследования зависимости структурно-дисперсных характеристик диоксида титана от условий приготовления при варьировании основных параметров синтеза: химической природы предшественников диоксида титана; температуры синтеза; pH среды; концентрации дисперсной фазы; природы дисперсионной среды; атмосферы

среды; порядка смешения реагентов; механического воздействия; воздействия ультразвуковой обработки.

Для предотвращения процессов старения коллоидных растворов и повышения их агрегативной устойчивости применялись методы стабилизации, которые направлены на образование защитных оболочек вокруг частицы диоксида титана, путем введения добавок различных соединений, в частности, гидрофильных высокомолекулярных соединений (ПАВ) и комплексообразователей.

Приготовленные образцы TiO_2 в виде золь были исследованы методами МУРР, ДЛР, АСМ, в высушенном состоянии – методами РФА, ПЭМ, СЭМ, ИКС.

Показано, что из $TiCl_4$ получают коллоиды TiO_2 с размером частиц 5-7 нм, которые собраны в агрегаты, достигающие размеров в несколько мкм. При гидролизе алкоксидов титана получают золи с узким распределением частиц по размерам с преобладающим размером частиц 3-5 нм. Размер частиц золь зависит от температуры гидролиза и продолжительности синтеза. Золи стабильны в течение нескольких месяцев при условии добавления к ним комплексообразователя или ПАВ. Важным результатом исследования является разработка условий синтеза, обеспечивающих получение наночастиц TiO_2 требуемого размера, который сохраняется при восстановлении золь из высушенных порошков диоксида титана. Распределение наночастиц TiO_2 по размерам в исходном золе и после различных обработок приведено на рис. 1.

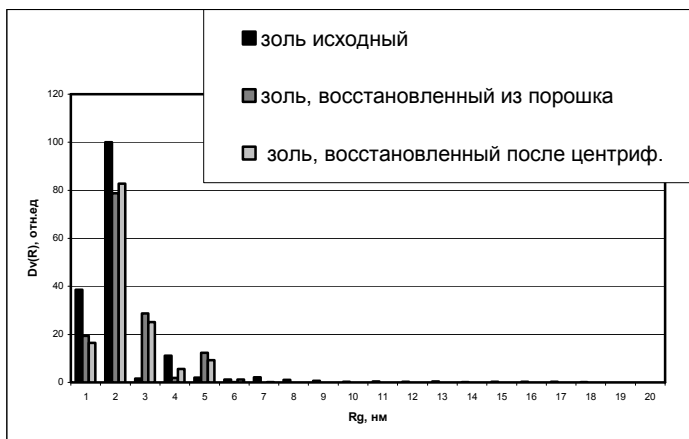


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц по размерам в образцах TiO_2 , полученных гидролизом $Ti(i-OC_3H_7)_4$ в присутствии комплексообразователя

СД-72

Работа поддерживается финансированием в рамках Госконтракта № 02.512.11.2081.

Авторы благодарят сотрудников ИК СО РАН Ушакова В.А., Ищенко А., Мосеенкова С.И., сотрудника ФГУН «Вектор» Зайцева Б.Н., сотрудника ИЦИГ СО РАН Байбородина С.И за исследование физико-химических свойств образцов.

Литература

1. З.Р. Исмагилов, Л.Т. Цикоза, Р.А. Шкрабина, В.А. Сазонов, Н.В. Шикина. Метод приготовления нанесенных блочных катализаторов для селективного восстановления оксидов азота аммиаком. Кинетика и катализ, 39(5) (1998) с. 607.
2. З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.Р. Хайрулин, В.В. Кузнецов. Одностадийные каталитические методы очистки кислых газов от сероводорода. Химия в интересах устойчивого развития, (1999), том 7, №4, с.375-396.
3. Enhancement of Catalytic Activity in Nanosized Titania through the Optimisation of Crystal and Surface Chemistry. PhD Thesis, Stanford University, USA, 2006.

ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА.

Шуваева М.А., Каичев В.В., Бухтиярова Г.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, VIC@catalysis.ru*

Сероводород содержится в газах ряда производств нефтехимической и газовой промышленности. В связи с постоянным ужесточением требований к содержанию вредных примесей в газовых выбросах проблема очистки сернистых газов приобретает все возрастающее значение. Большую роль в процессах обезвреживания сернистых газов играют реакции окисления сероводорода до серы или до сернистого ангидрида.

Известно, что высокой активностью и селективностью в реакции окисления сероводорода в серу характеризуются катализаторы, содержащие в своем составе оксид железа [1-3], в частности, в процессе «Superclaus»[®] для селективного окисления сероводорода в серу используют оксид железа, нанесенный на силикагель [3]. Дисульфид железа с высокой селективностью окисляет сероводород до сернистого ангидрида, поэтому при образовании FeS_2 под воздействием реакционной среды селективность превращения сероводорода в серу уменьшается [4-5]. В то же время влияние содержания водяного пара на каталитические свойства и устойчивость к сульфидированию железоксидных катализаторов изучена недостаточно.

Целью данной работы является исследование влияния водяного пара на устойчивость к сульфидированию железоксидных катализаторов и на каталитические свойства Fe-содержащих катализаторов в реакциях парциального и полного окисления сероводорода.

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости силикагеля водным раствором нитрата Fe(III). Образец $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ получали прокаливанием при температуре 700°C , $\text{FeS}_2/\text{SiO}_2$ – обработкой в смеси 2% $\text{H}_2\text{S}/\text{He}$ при температуре 300°C . Эксперименты по определению каталитической активности проводили в реакторе проточного типа. Состав реакционной смеси контролировали с помощью хроматографа по теплопроводности.

При проведении реакции окисления сероводорода в смеси, не содержащей водяного пара, в присутствии катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ сероводород селективно окисляется в серу, а в присутствии

СД-73

образца $\text{FeS}_2/\text{SiO}_2$ наблюдается преимущественно образование диоксида серы. Добавление водяного пара в количестве 30 об.% приводит к уменьшению активности катализаторов, селективность превращения при этом не изменяется.

Способом сравнения устойчивости к сульфидированию катализаторов в зависимости от условий приготовления и состава реакционной смеси служит температурно-программированное сульфидирование, при этом количественной характеристикой является температура, при которой наблюдается максимальное поглощение сероводорода. Кривые поглощения сероводорода образцом катализатора $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, полученных при сульфидировании смесями, отличающимися содержанием водяного пара, представлены на рис.1. Сравнение этих кривых показывает, что при добавлении в реакционную смесь 30 об.% водяного пара наблюдается смещение максимума поглощения в область более высоких температур более, чем на 100°C .

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что увеличение содержания водяного пара в реакционной смеси приводит к увеличению устойчивости к сульфидированию железооксидных катализаторов окисления сероводорода в серу и к снижению активности Fe-содержащих катализаторов в реакциях окисления сероводорода.

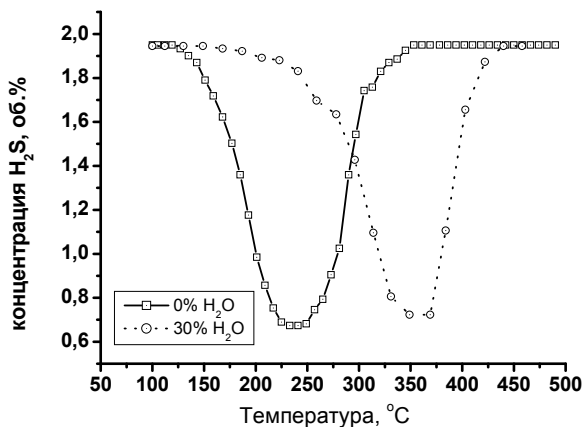


Рис. 1. Влияние водяного пара на устойчивость к сульфидированию образца $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Литература

1. Terorde R.J.A.M., P.J. van den Brink, L.M. Visser, A.J. van Dillen and J.W. Geus // *Catal. Tod.* 1993. – V. 17. – P. 217.
2. V.I. Marshneva, V.R. Mokrinskii // *Kinet. Katal.* 1988. – V. 29. – P. 989.
3. E. Nasato, R.S. MacDougal, J.A. Lagas, «Sulfur'93», Hamburg, 4-7April 1993, p.77.
4. A. Pieplu, A. Janin, O. Saur, in: *Environ. Catal. Better World and Life, Proc. 1st World Congr., Pisa, May, 1-5, 1995*, p.303-306. Roma, 1995.
5. G.A. Bukhtiyarova, V.I. Bukhtiyarov, N.S. Sakaeva, V.V. Kaichev, B.P. Zolotovskii // *Journal of Mol. Catal. A: Chemical* 2000. – V. 158. – P. 251.

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Щукин В.П., Зотов В.Ю.

Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
Schukin_V@tfts.u

Каталитическое обезвреживание токсичных выбросов широко используется в промышленности и автомобилях в основном на хвостовой части, т.е. на стадии сжигания, дожигания и обезвреживания. Вместе с тем такое использование возможностей катализа не позволяет реализовать великое утверждение Д.И. Менделеева, что «грязь и отходы – это ценные вещества в ненужном месте». Поиск «нужных мест» значительно расширяется, если подвергнуть обезвреживаемые вещества *избирательному* каталитическому превращению.

Наиболее рационально данный тезис может быть применен к каталитическому избирательному превращению природных, попутных и промышленных газов, которые до сих пор сбрасываются на факелы и сжигаются, нанося экологический ущерб атмосфере. Надвигающийся энергетический кризис требует решения проблемы сбора этих газов и разработки технологий их каталитической переработки в ценные вещества.

Для решения этой задачи были синтезированы ванадаты, фосфаты, молибдаты и вольфраматы различных металлов, которые испытаны импульсным методом в стационарных и нестационарных условиях в реакциях окисления промышленных газов и этана с целью получения формальдегида и других кислородсодержащих соединений неполного окисления.

Окисление этана при 650°C. возможно на большинстве испытанных ванадатов. Наибольшую активность проявляет ванадат меди, содержащий избыточный оксид меди. Образование соединений неполного окисления происходит только на молибденванадиевой системе. Оксид ванадия (V) характеризуется незначительной активностью и избирательностью по продуктам неполного окисления.

Железованадиевый катализатор проявляет переменную активность и более заметные изменения в активности наблюдаются в первых десяти импульсах. Вместе с тем, количество пущенных импульсов не оказывает существенного влияния на скорость превращения этана, что свидетельствует о большой подвижности кислорода кристаллической решётки

данного катализатора. Так, под действием двадцати импульсов с поверхности снимается 2,5 монослоя кислорода, а при увеличении количества импульсов до 50 – 6,2 монослоя. Это свидетельствует о том, что взаимодействие реакционной среды на поверхность катализатора может выражаться в глубоком объемном восстановлении катализатора, вплоть до образования новых фаз.

Изменение состояния поверхности (восстановление) сопровождается увеличением избирательности по этилену и уменьшением по продуктам полного окисления.

Согласно наших экспериментальных данных, стационарная активность в ряду ванадатов рассматриваемых металлов различается на два порядка. Некоторые отличия наблюдаются только в ряду изменения скорости образования продуктов неполного окисления. Здесь наиболее активны соединения висмута, никеля, хрома, молибдена.

Ряды изменения стационарной активности фосфатов в реакциях суммарного превращения, полного окисления и дегидрирования этана практически совпадают. Образование кислородсодержащих соединений неполного окисления с высокой скоростью протекает на фосфатах олова, титана и сурьмы.

Превращение этана на вольфраматах металлов осуществляется преимущественно в направлении дегидрирования (50–70 об.%) и образования оксида углерода (20–30 об.%). Исключение составляет медь-, железо (II)-, олововольфрамовые системы, вызывающие образование значительных количеств диоксида углерода. Наибольшую избирательность по кислородсодержащим продуктам неполного окисления проявляют сурьяновольфрамовый катализатор – 27,5 об.% и оксид вольфрама (VI) – 16,9 об.%.

Нестационарная активность, значения которой определены при 650°C импульсным воздействием восстановительной смеси, максимальна в присутствии олово- и хромвольфрамовых катализаторов. Степень восстановления их поверхности в первом импульсе составляет 1,5 и 5,6 % от монослоя. Основным продуктом превращения этана в присутствии указанных систем являются оксиды углерода. Меньшую активность проявляют вольфраматы железа (II) и (III) и титана. Степень восстановления поверхности данных катализаторов незначительна. Наибольшей активностью в нестационарном состоянии при 650°C обладают вольфраматы хрома, олова, железа (III), меди. Скорость превращения этана в присутствии вольфрамов никеля, марганца сопоставима со скоростью реакции на оксиде вольфрама (VI), а на системах, содержащих висмут, магний, алюминий, несколько ниже.

СД-74

Катализаторы, характеризующиеся максимальной активностью, превращают этан преимущественно в оксид углерода. Снижение активности сопровождается ростом избирательности по полезным продуктам, в частности, этилену.

Представленные результаты показывают, что бросовые газы вполне возможно избирательно превращать в ценные продукты, не подвергая окружающую природную среду дополнительным загрязнениям. Ряд катализаторов показали вполне приемлемую активность и избирательность для получения этилена, формальдегида, а из пропана – акролеин.

КАТАЛИЗ В РЕЖИМЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГОРЕНИЯ И ЕГО ВОЗМОЖНОСТИ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Щукин В.П., Щукина А.Я.

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти,
Schukin_V@tftsu.ru*

Защита атмосферного воздуха от загрязнений выхлопными газами автомобилей не может быть реализована на надлежащем уровне, требуемом нормами ЕВРО-4 и выше, без использования катализа. Основной причиной является то, что цилиндр двигателя внутреннего сгорания является весьма несовершенным химическим реактором, в котором нельзя добиться уровня перечисленных требований по токсичности из за следующих причин: переменный объём, нестабильность температурного режима, нестационарность условий горения, зависимость времени горения топлива, от числа оборотов, различие компонентов бензина по скоростям полного окисления и ряда других. Цилиндр двигателя в этом случае представляет собой химический реактор периодического действия с переменным объемом, математическое описание работы которого весьма затруднено.

В этой связи, наиболее перспективным направлением использования катализа в охране окружающей природной среды является более детальное изучение и использование режима стабилизированного горения, представляемого, например, для метана реакцией (1).



Реакция протекает при 500°C – 1200°C, причем, в условиях полного сгорания исходного вещества, без побочных токсичных соединений. В качестве катализаторов при этом используются:

- высокоактивные: PdO, Pt, Pd/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ (850-950°C);
- среднеактивные: Fe₂O₃, Mn₂O₃ (800-1000°C);
- высокотемпературные: гексаалюминатные катализаторы, волокнистые керамические катализаторы (до 1200°C).

Данный режим используется в настоящее время в каталитических генераторах тепла и в бытовых отопительных приборах, разрабатываемых в том числе в Институте катализа СО РАН. Заманчивые возможности применения данного режима могут быть значительно расширены и каталитический блок, реализующий

СД-75

его, может быть встроен в конструкции форсунок, распыляющих устройств, нагревательных элементов и в автомобили. Реализация режима в автомобилях возможна с помощью двух вариантов подходов:

1. Реализация режима на выхлопе для дожигания несгоревших компонентов. В этом случае необходимо решение о подводе дополнительного количества топлива к реактору догорания и введение циркуляционного контура использования получаемой энергии, а так же размещения довольно габаритного блока необходимой мощности.
2. Реализация режима на входе путем сжигания бензина или природного газа до экологически чистого уровня с последующим использованием продуктов горения в паровозном варианте через распределительные клапанные коробки в цилиндры двигателя или прямококом в турбинные двигатели.

Не исключена возможность возврата к конструкциям по второму, паровозному варианту с созданием тихоходных, но экологически чистых автомобилей, аналогов по скорости электромобилям на солнечной энергии. Спрос на них по мере увеличения численности населения, автомобилей и загрязнения атмосферы должен возникнуть.

На пути внедрения данного режима, к сожалению, стоит главный принцип рыночной экономики – «получение максимальной прибыли». Создание таких устройств требует финансовых вложений, которые не приносят прибыль, так как природа не оценена на достойном уровне. Для реализации данного направления необходимы мощные рычаги в законодательном экономическом механизме охраны природы. Такой механизм предложен и заключается в том, что ассимиляционным возможностям природы по нейтрализации выхлопа автомобилей придается имущественная ценность, на право владения которой выпускаются ценные акции, приобретаемые всеми желающими [1]. Выхлоп автомобиля может быть залицензирован в виде ценных бумаг и тогда снимается всякое вмешательство чиновников в управление состоянием природы, устраняющее коррупцию. Определенным, но административным, прототипом данного подхода является зеленая карта на автомобиль, применяемая в Европе. Недостатком ее является административный характер внедрения карты и отсутствие рыночного подхода в определении ее стоимости.

Рассмотренные подходы о путях привлечения катализа на благо оздоровления окружающей природной среды показывают, что

режим стабилизированного горения позволяет значительно повысить экологичность процессов горения во многих сферах промышленности по производству энергии и, при достойной оценке природы, существенно повысить экологичность выбросов автомобилей в атмосферу, что так необходимо нашей загрязненной планете.

Литература

1. А.Я. Шукина. Экономическое развитие в условиях лимитированной окружающей среды. Диссертация на соискание ученой степени доктора экономических наук. М.: ВИЭМС, 2006, 450с.

СД-76

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

**Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Кугель В.Я.,
Гехман А.Е.* , Моисеев И.И.***

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва, Ленинский пр-т, д.29, tips@ips.ac.ru,*

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
РАН, Москва, Ленинский пр-т, д.31, gekhman@igic.ras.ru*

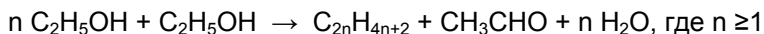
Истощение невозобновляемых источников энергии и ужесточение требований к охране окружающей среды, вызывает повышенный интерес к синтезу высококачественных компонентов моторных топлив из сырья ненефтяного происхождения.

В работах [1;2] сообщается о недавно открытой реакции – восстановительной дегидратации алифатических спиртов C₂–C₅ (ВДС) в которой углеродный остов исходного спирта подвергается преимущественно ди-, три-, тетрамеризации с образованием насыщенных углеводородов.



Реакция катализируется полиметаллическими системами на основе соединений железа, а также алюмоплатиновыми катализаторами и может протекать в среде инертного газа без введения в систему молекулярного водорода при температуре 250-350 °С и давлении 30-50 атм. Водород, расходуемый в реакции, образуется непосредственно в процессе ВДС в результате не целевых превращений молекул исходного спирта.

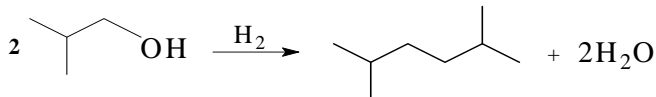
Состав продуктов и селективность реакции существенным образом зависит от типа каталитической системы, природы спирта и условий проведения процесса. Так, этанол реагирует по схеме:



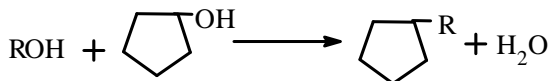
В образующейся алкановой фракции состава C₅–C₁₂ содержание алканов изостроения – наиболее ценных высокооктановых компонентов бензина, достигает 90 % мас.

Превращения этанола в присутствии каталитической системы содержащей алюмоплатиновый катализатор сопровождаются образованием алкилциклоалкановых углеводородов, селективность которых, в жидком продукте реакции, достигает 20 % мас.

Изобутанол, так же как и изопентанол, с высокой селективностью (65 % мас.) превращается в продукты сдвояивания исходного углеродного остова спирта диметилгексаны и диметилоктаны по схеме:



При совместных превращениях этанола и циклопентанола прослеживается, отмеченная выше, тенденция к сдвояиванию углеродных остовов исходных спиртов, что демонстрирует возможность синтеза ценных алкилциклоалканов в одну стадию, и соответственно, существенно расширяет границы применимости процесса ВДС.



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32683) и Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №7 «Фундаментальные проблемы энергетики».

Литература

1. Патенты РФ №2220940 и №2220941 от 10 января 2004 г.
2. М.В. Цодиков, В.Я. Кугель, Ф.А. Яндиева, Г.А. Клигер, Л.С. Глебов, А.Е. Гехман, И.И. Моисеев, Кинетика и Катализ, 2004, т.46, №6, 904.

СД-77

**РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ
СИНТЕЗ-ГАЗОМ**

**Яшник С.А.¹, Скрябина О.Н.^{1,2}, Суровцова Т.А.¹,
Илюхин И.В.³, Исмагилов З.Р.¹**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090, Россия, E-mail: zri@catalysis.ru*

²*Новосибирский государственный университет,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090, Россия*

³*Заполярный филиал ОАО «ГМК «Норильский никель», Норильск,
пл. Гвардейская, 2, 663300, Россия, E-mail: lluhin@nk.nornik.ru*

Одной из проблем охраны окружающей среды является десульфуризация отходящих газов металлургических производств от диоксида серы, содержание которого в металлургических газах может составлять 10 - 30 об.%.

Методы удаления диоксида серы из отработанных газов различных производств известны давно, однако практический интерес представляют каталитические процессы селективного восстановления диоксида серы (СКВ SO₂) метаном, монооксидом углерода и/или водородом, позволяющие не только решить проблемы экологии, но и извлекать серу из отходящих газов в виде элементарной серы. Перспективным является процесс СКВ SO₂ синтез-газом, поскольку протекает при достаточно низких температурах (350-400°С), выбор катализатора позволяет проводить процесс селективно, обеспечивая выход серы на уровне 85-95%.

Нами был проведен скрининг по изучению активности в модельной реакции селективного восстановления SO₂ синтез-газом более 30 каталитических систем, содержащих оксиды РЗЭ и переходные металлы нанесенные на алюмооксидные носители. Показано, что каталитическая активность нанесенных катализаторов в СКВ SO₂ синтез-газом коррелирует со способностью катиона переходного металла, Mⁿ⁺, восстанавливаться водородом и монооксидом углерода до металла и образовывать сульфиды/полисульфиды в реакционной среде, содержащей SO₂ и H₂(CO), в то время как стабильность каталитической системы в реакционных условиях коррелирует с возможностью стабилизации M⁽ⁿ⁻¹⁾⁺.

Для наиболее активной и селективной каталитической системы изучено влияние содержания активного компонента, природы и содержания промоторов, способа приготовления на каталитические и физико-химические характеристики. Показано, что увеличение содержания активного компонента и содержания промотора приводит к повышению каталитической активности. Изучены фазовый состав, электронное состояние активного компонента и физико-химические характеристики катализатора до и после реакции СКВ SO_2 синтез-газом. Выявлены закономерности влияния электронного состояния активного компонента на каталитические характеристики и стабильность катализатора.

Для наиболее активной и селективной каталитической системы изучено влияние состава реакционной газовой смеси, скорости потока и температуры на каталитические характеристики. Показано, что при объемной скорости потока 1200 ч^{-1} , соотношении $(\text{CO}/\text{H}_2)/\text{SO}_2 = 1.9 - 2.1$ и температурах 400°C и выше катализатор обеспечивает конверсию SO_2 на уровне 93-99% и выход элементарной серы на уровне 90-95%, при этом COS фиксируется в продуктах реакции только при 300°C и его выход не превышает 2%. Катализатор сохраняет высокую эффективность очистки от диоксида серы и селективность в присутствии паров воды (до 5 об.%) и/или диоксида углерода (до 15 об.%).

С учетом полученных данных, разработан новый селективный катализатор на основе оксидов переходных металлов – ИК-НН-2, предназначенный для использования в системах очистки отходящих газов металлургических производств от диоксида серы путем его восстановления монооксидом углерода, водородом или их смесью до элементарной серы. Катализатор обладает высокой эффективностью и селективностью по отношению к элементарной сере в интервале температур $450 - 550^\circ\text{C}$, объемной доле диоксида серы 15 – 33 об.% и соотношении $(\text{CO}/\text{H}_2)/\text{SO}_2$ в пределах 1.8 – 2.2. Катализатор устойчив к перегревам вплоть до температур 750°C и к дезактивации в присутствии паров воды. Возможно, применение катализатора в процессах извлечения элементарной серы из попутных газов, в которых содержание диоксида серы обычно не превышает 1-5 об.%.

ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ И ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ

**Анкудинова А.В.¹, Малахова Д.В.², Янкевич М.И.²,
Гарабаджиу А.В.¹**

¹*Санкт-Петербургский Государственный Технологический
Институт (Технический Университет),
198013, Санкт-Петербург, Московский пр., 26, gar@sitecs.spb.ru*

²*ООО «Биоцен», Санкт-Петербург, наб. Обводного канала, 150,
dina100@list.ru*

В связи с освоением в широких масштабах нефтегазовых ресурсов проблема охраны окружающей среды стоит особенно остро. Нефть и нефтепродукты попадают в окружающую среду в результате добычи нефти, транспортировки, эксплуатации скважин, несанкционированных врезках в трубопроводы. Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) входят в состав сырой нефти и также являются загрязнителями окружающей среды. За счет своей огромной адсорбирующей поверхности почва аккумулирует эти загрязнения в больших количествах, что приводит к изменению ее физических, агрохимических, микробиологических характеристик. Кроме того, ПАУ представляют опасность для живых организмов ввиду своей канцерогенности и мутагенности.

Естественная деструкция углеводородов нефти и ПАУ – довольно длительный процесс, а темпы загрязнения окружающей среды прогрессируют, необходима разработка мероприятий, направленных на интенсификацию процессов биоразложения углеводородов.

Нами разработана технология восстановления территорий, загрязненных различными углеводородами по средствам внесения микробиологических препаратов и проведения ряда рекультивационных мероприятий. В состав биопрепаратов включены микроорганизмы-нефтедеструкторы и носитель для этих бактерий. Бактерии, иммобилизованные на носителе более устойчивы к действию токсикантов, характеризуются повышенной метаболической активностью. В ходе лабораторных испытаний был осуществлен скрининг носителей для микроорганизмов. Был выбран оптимальный носитель для иммобилизации

микроорганизмов-деструкторов, который также является сорбентом для токсиканта.

Микроорганизмы-деструкторы выделяли из техногенно нарушенных урбанизированных почв СПб и пригородов. Было выделено 5 природных ассоциаций микроорганизмов-деструкторов и 21 чистая культура. Многие из выделенных микроорганизмов способны развиваться в широком диапазоне температуры и pH. А это является критериями при выборе перспективных штаммов-деструкторов для восстановления поврежденных экосистем.

При решении вопроса о восстановлении городских почв чаще всего сталкиваются с проблемой их комплексного загрязнения. Наряду с ПАУ, городская среда перегружена соединениями тяжелых металлов. Ввиду того, исследовали способность выделенных микроорганизмов-деструкторов к развитию в присутствии тяжелых металлов. Использовали соли таких тяжелых металлов как Pb, Cu, Cd в концентрациях металла, много превышающих их ПДК в почве. Результаты эксперимента показали, что большинство выделенных нами микроорганизмов-деструкторов являются устойчивыми к тяжелым металлам.

Разработанная технология универсальна, применима к любому региону и позволяет под воздействием микроорганизмов ускорить процесс восстановления загрязненных экосистем, а также активизировать местную микробиоту.

СД-79

ЭФФЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ СИСТЕМА ХОЛОДОСНАБЖЕНИЯ

Баришполец И.Н.

ООО «БЕАЛАН»

119049, Москва, Ленинский просп., д.4, стр.1, пом. ТАРП ЦАО,
bealan77@mail.ru

В настоящее время в энергоснабжении населенных пунктов в теплый период года отмечаются серьезные проблемы. Это связано с возрастанием энергопотребления на нужды ассимиляции избыточной тепловой энергии в зданиях жилого, общественного, производственного и складского назначения.

С целью решения проблемы энергоснабжения предлагается использовать природные ресурсы при одновременном снижении использования органического топлива. В качестве таких источников могут быть использованы следующие ресурсы:

1. Аккумуляция сезонного и суточного изменения энтальпии воздуха
2. Солнечная энергия
3. Внутренняя тепловая энергия Земли

Сезонное и суточное изменение энтальпии воздуха определяется широтой местности и климатическими характеристиками. Теплопоступление от Солнца не стабильно и зависит от широты местности, погодных условий, изменения времени года и суток.

Использование энергии Земли – наиболее стабильный источник тепловой энергии. В зависимости от структуры литосферы горячие слои находятся на глубине от 2-3 км – до выхода горячих слоев на поверхность (магма).

В качестве примера предлагается один из вариантов практического применения аккумуляции сезонного и суточного изменения энтальпии воздуха в условиях Севера для нужд производства. В соответствии с техническим заданием суммарная тепловая мощность оборудования составляет 30 МВт. Если перенести указанную мощность на жилое строительство, то получается, что ее достаточно для ассимиляции избыточной тепловой энергии 350 000 м² жилой площади, что эквивалентно четырнадцати тридцати двух этажным зданиям с площадью этажа 400 м².



Рис. 1. График изменения тепловой мощности комплекса охлаждения.

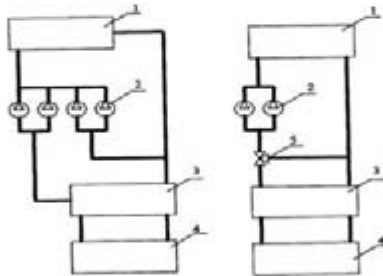


Рис. 2. Принципиальная схема системы охлаждения теплоносителя.

- 1- Потребитель
- 2- Насос
- 3- Холодильник
- 4- Градирия
- 5- Трехходовой клапан

Вариант 1 – подготовка теплоносителя осуществляется при помощи насосов и частотного регулятора. Вариант 2 – подготовка теплоносителя осуществляется при помощи трехходового клапана.

На охлаждение оборудования требуется подавать теплоноситель с температурой около 15 °С. На выходе из оборудования температура теплоносителя составляет около 60 °С.

В результате сбора исходных данных и выполнения предварительных расчетов было принято решение в системе охлаждения теплоносителя установить блок градирен сухого типа, насосный узел, узел подготовки теплоносителя и холодильный узел. При температуре наружного воздуха около 10 °С и выше к процессу охлаждения теплоносителя подключается холодильный узел (рис. 2). В качестве холодильного узла принимается ледник общим объемом около 40 000 м³, который «намораживается» в

СД-79

холодный период года, а в теплый период года используется тепловая энергия фазового перехода и нагрева внешнего теплоносителя.

Систему холодоснабжения предлагается заполнить водно-гликолевой смесью с температурой замерзания минус 61 °С. Это позволяет использовать систему холодоснабжения в холодный период года при температурах ниже минус 10 °С, в частности для приготовления «ледника».

В результате применения комплекса, который состоит из градирни и ледника, получаем экологически чистую эффективную систему охлаждения, работающую на наружном воздухе и аккумуляторе холода, потребляющую 400 кВт электроэнергии для ассимиляции 30 000 кВт тепловой энергии. Коэффициент эффективности системы охлаждения составляет 75, что в 25 раз превышает показатели компрессионного холодильного оборудования и в 20 раз – абсорбционных холодильных установок, с учетом потребления органического топлива на регенерацию рабочей среды.

**ПОЛУЧЕНИЕ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА И НИТРОБЕНЗОЛА С
МЕТАНОЛОМ ИЛИ СИНТЕЗ-ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Бачурихин А.Л., Голосман Е.З., Мортиков Е.С.,
Сатановский Ю.И.**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия,
Москва 119991, ГСП-1, Ленинский проспект, 47,
E-mail: Shao-kahn@yandex.ru, SECRETARY@ioc.ac.ru*

N-монометиланилин является одной из важнейших антидетонационных присадок, широко используемый во всем мире в качестве компонента для легкой корректировки октановых чисел моторных топлив. К числу достоинств N-монометиланилина стоит отнести хорошую сочетаемость с большинством типов бензиновых составов и дистиллятов, высокий антидетонационный эффект, экологическую безопасность использования, а также относительно невысокую себестоимость производства, как самого продукта, так и катализаторов его получения. Себестоимость производства N-монометиланилина определяется, главным образом, ценами на исходное сырье для всей цепочки продуктов, начиная с получения бензола и заканчивая его нитрованием с получением нитробензола и последующим восстановлением до анилина, если в качестве ароматического компонента используется анилин. Немаловажную роль в формировании экономики производства N-монометиланилина играет также доступность и стоимость другого исходного компонента – метанола, который к тому же является достаточно токсичным продуктом. При использовании метанола возникает очень серьезная задача очистки сточных вод производства от примесей метанола, которая не всегда легко решается. Таким образом, поиск путей синтеза N-монометиланилина из дешевых и доступных компонентов, обеспечивающих к тому же высокие экологические характеристики его производства, является достаточно актуальной проблемой.

Разработан и реализован в полупромышленном масштабе новый экономичный способ получения N-монометиланилина на основе использования в качестве исходных продуктов анилина или нитробензола и метанола. Процесс проводят в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора и форконтакта в

СД-80

изотермическом режиме при следующих значениях рабочих параметров:

Температура – 250–315°C

Мол. отн. PhNO_2 (PhNH_2)/ CH_3OH – 1/(1,5–5)

Объем. Скор. Подачи (ОСП) сырья – 2–15ч⁻¹

В качестве катализатора были использованы алюминаты кальция с массовым отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1/1÷1/5, промотированные оксидами меди и переходных металлов VI – VIII групп периодической системы (Cr, Mn, Fe). Содержание оксидов меди и переходных металлов в готовых катализаторах находилось в пределах 6÷60 и 0÷1 масс.% соответственно.

Предлагаемый способ отличается высоким качеством целевого продукта (конверсия анилина – выше 90%, конверсия нитробензола – около 100% при селективности по N-монометиланилину 90–96%, суммарная селективность по толуидинам – не более 0,5%), хорошей стабильностью работы катализаторов в сочетании с возможностью их регенерации непосредственно в установке, низкой энергоемкостью и хорошими экологическими показателями.

Однако, главной отличительной особенностью предлагаемого способа от ранее существовавших заключается в чрезвычайно высокой производительности по целевому продукту, которая в десятки раз превосходит аналогичные показатели уже реализованных в промышленном масштабе способов:

- Существующий – 150кг ММА с 1кг кат. за весь срок службы – примерно 1200ч;
- Предлагаемый – более 1000 кг ММА с 1кг за период испытаний порядка 200 часов (полный срок службы пока не установлен).

Описанный выше процесс был модифицирован заменой части или всего метанола синтез-газом с отношением CO/H_2 – 1/1÷1/3. При отношении CO/H_2 – 1/2 были получены следующие результаты:

Условия проведения реакции	Результаты
Давление – 4,5 – 5,0 МПа	Конверсия анилина/нитробензола – 70–80/99,5–99,9 %
ОСП по анилину/нитробензолу – 2 ч ⁻¹	Селективность по ММА – 90–95 %
Мол. отн. CO/H_2 – 1/2	Селективность по ДМА – не более 3 %
ОСП по сингазу – 2000 ч ⁻¹	Селективность по толуид. – 1,0 – 0,5 масс.%
Температура – 280°C	

Таким образом была продемонстрирована возможность получения N-монометиланилина без участия традиционно используемого жидкого метанола с заменой его на синтез-газ, получаемый конверсией природного газа или других органических материалов. Длительность работы катализаторов в настоящее время уточняются. Рабочие параметры процесса проходят стадию оптимизации.

ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФТОРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ М-1 НА ОКСИДАХ И ГИДРОКСИДАХ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ

**Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С.,
Роздяловская Т.А., Рудометова О.В.**

*Институт технической химии УрО РАН,
Пермь, 614013, ул. Ак. Королева, 3, E-mail: cheminst@mpm.ru*

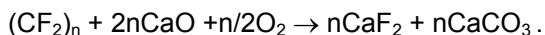
Утилизация отходов производства и использования твердых и жидких галогенорганических веществ представляет собой сложную и в настоящий момент не решенную задачу. В мировой практике массовая утилизация промышленных и бытовых отходов в основном осуществляется термическими методами, экологически опасными из-за образования твердых, жидких и газообразных токсичных веществ. Экологически более приемлемы каталитические и реагентные методы [1].

Известно, что гетерогенно-каталитическое глубокое окисление фторированной жидкости М-1 эффективно протекает на ванадийсодержащем расплавленном катализаторе [2]. Однако при этом в газовую фазу выделяются F_2 , HF и CO_2 . Выделение газообразных продуктов практически исключается при взаимодействии политетрафторэтилена с оксидами и гидроксидами щелочноземельных металлов в присутствии кислорода [3].

Нами изучено влияние оксида кальция, времени контакта, наличия кислорода в изучаемой системе на деструкцию фторированной жидкости М-1.

Установлено, что в проточном реакторе, заполненном кварцем (0,1 - 0,25 мм), при 450 °С в токе азота в результате распада жидкости М-1 образуются C_2F_4 , C_2F_6 , C_4F_8 , C_3F_6 , C_4F_6 . При замене азота на воздух часть продуктов разложения фторированной жидкости окисляется.

На оксиде кальция фторированная жидкость деструктирует с образованием меньшего числа газообразных фрагментов большей концентрации (C_2F_4 , C_2F_6 , C_4F_8), а также оксидов углерода. То есть, оксид кальция оказывает каталитическое действие на процесс термической деструкции М-1, при этом часть углерода и фтора, входящих в состав фторированной жидкости, связывается с образованием карбоната и фторида кальция по уравнению



Содержание CaF_2 и $CaCO_3$ определяли по методикам [3, 4]. Найдено, что степень связывания фтора (α_F) и углерода (α_C) при

стехиометрическом соотношении фторированной жидкости и оксида кальция в атмосфере воздуха составляет 30% (табл.).

Зависимость α_C и α_F при взаимодействии жидкости М-1 с MeO/Me(OH)_2 в атмосфере воздуха (2 л/час)

MeO/Me(OH)_2	$\alpha_C, \%$	$\alpha_F, \%$
MgO	0,6	7,7
CaO	31,9	28,5
Mg(OH)_2	11,3	14,1
Ca(OH)_2	34,8	24,9

Полуторный избыток оксида кальция приводит к связыванию до 98% фтор-ионов и 95% углерода жидкости М-1. В отсутствие кислорода снижается степень связывания фтора жидкости М-1 ($\alpha_F = 25\%$) и углерода ($\alpha_C = 0\%$).

Процесс термоокислительной деструкции фторированной жидкости М-1 в закрытом реакторе изучали при температуре 600 °С. В случае массового соотношения М-1 : CaO = 1 : 3,27 степень связывания фтор-иона жидкости М-1 составляет 35%, а углерода – 74%.

Таким образом, показано каталитическое влияние оксида кальция на процесс термоокислительной деструкции фторированной жидкости М-1 в экологически безопасные продукты. Степень связывания фтора и углерода фторированной жидкости зависит от содержания кислорода в реакционной среде. На основании исследований можно целенаправленно подбирать состав реакционной смеси для полного связывания фтора, содержащегося во фторорганических соединениях.

Работа выполнена при государственной поддержке ведущих научных школ НШ-5812.2006.3, Гранта Президента Российской Федерации для молодых российских ученых МК-2102.2007.3.

Литература

1. Занавескин Л.Н., Конорев О.А., Аверьянов В.А. // Хим. Промышленность. 2002. № 2. С. 3-18.
2. Chekryshkin Yu.S., Rozdjalovskaya T.A., Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Tetenova O.A., Fedorov A.A. // Eurasian Chem. Tech. Journal. 2003. № 2. P. 137-144.
3. Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Жилкина Е.А., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. №9. С. 715-721.
4. Внутских Ж.А., Жилкина Е.А., Аснин Л.Д., Федоров А.А. // Заводская лаборатория. 2002. Т.68. № 8. С. 19-20.

**ОКСИДЫ РЗЭ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КАК
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

**Коршунова И.А., Крюков А.Ю., Кочурихин В.Е.,
Сальникова Л.С., Чашин В.А., Вишняков А.В.**

*Российский Химико-технологический Университет
им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., 9, irina-kk@yandex.ru*

Оксид церия, твердые растворы $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ и, в последнее время, оксиды тербия и празеодима используются в качестве активных добавок к носителям для катализаторов на основе драгоценных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir), применяемых в конверторах выхлопных газов автомобилей (TWC). [1-3]. Не менее актуальной является проблема удаления метана и других углеводородов из газовых выбросов различного происхождения путем их каталитического окисления. Наиболее подробно изучены каталитические свойства сложных оксидных соединений, включающих оксиды РЗЭ, со структурой перовскита. В то же время данные об использовании индивидуальных оксидов РЗЭ в качестве катализаторов окисления метана чрезвычайно ограничены.

Цель работы – получение данных о каталитической активности в реакции полного окисления метана индивидуальных оксидов Ce, La, Pr и Tb и твердых растворов $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2-x}\text{Pr}_x\text{O}_2$ ($x=0; 0,01; 0,05$).

Образцы были приготовлены путем осаждения гидроксидом магния из водных растворов нитратов (конц. – 0,25моль/л) с последующей ступенчатой термообработкой гидроксидов при 90-110°C (3ч), 450°C (1ч) и 750°C (4ч). Остаточное содержание магния в образцах не превышало 0,8 масс.%. Удельную поверхность ($S_{уд}$), определяли методом БЭТ по адсорбции аргона (таблица). Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированные оксиды соответствуют соединениям CeO_2 , La_2O_3 , Pr_7O_{12} и Tb_7O_{12} . Сложные оксиды представляют собой твердые растворы изоструктурные с CeO_2 .

Изучение каталитической активности проводили в кварцевом реакторе на установке проточного типа. Состав газовой смеси «метан 3% – воздух», скорость газового потока – 80мл/мин, масса катализатора – 0,2г, масса инертного наполнителя (измельченная алюмооксидная керамика) – 1,1г. При снятии кинетической кривой температуру печи повышали ступенчато с шагом 25°C до установления при каждой температуре постоянства состава газовой смеси (CH_4 , CO_2 и CO) на выходе из реактора, который регистрировали ИК газовым анализатором INFRA LIGHT 11P. CO в

продуктах реакции в пределах чувствительности газоанализатора (0,001%), не обнаружено.

Результаты тестирования исследуемых катализаторов в реакции полного окисления метана, а также данные для ранее исследованных LaMnO_3 и промышленного образца марки ГТ приведены в таблице. Видно, что среди простых оксидов наиболее активным является Pr_7O_{12} , а наименее – CeO_2 . Кажущаяся энергия активации E_a для них составляет 102 ± 3 кДж/моль. По величине активности, отнесённой к единице поверхности, синтезированный оксид празеодима превосходит промышленный катализатор марки ГТ, но уступает перовскитоподобному LaMnO_3 .

Твердый раствор $\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_x$ не проявляет высокой активности, однако его допирование празеодимом, даже в небольших количествах (5%), приводит к значительному увеличению скорости окисления метана.

Таблица. Характеристики исследуемых образцов
 $(t^{50}, t^{90}$ – температуры, соответствующие 50% и 90% конверсии метана; $k_m^{550^\circ\text{C}}, k_s^{550^\circ\text{C}}$ – константы скорости реакции первого порядка по метану при $t=550^\circ\text{C}$)

образец	$t^{50}, ^\circ\text{C}$	$t^{90}, ^\circ\text{C}$	$k_m^{550^\circ\text{C}}$ [$\frac{\text{мкмоль}}{\text{г} \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}$]	$k_s^{550^\circ\text{C}}$ [$\frac{\text{мкмоль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}}$]	$S_{\text{уд}}$ м ² /г	E_a кДж/моль
CeO_2	630	-	40	2,3	17,3	100,3
La_2O_3	575	662	139	11,5	12,1	98,3
Pr_7O_{12}	558	628	173	21,9	8,2	103
Tb_7O_{12}	580	663	73	-	-	105
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,2}\text{O}_x$	615	750	59	-	-	91
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,19}\text{Pr}_{0,01}\text{O}_x$	613	707	60	-	-	96
$\text{Ce}_{0,8}\text{La}_{0,15}\text{Pr}_{0,05}\text{O}_x$	563	664	143	-	-	98
LaMnO_3 [4]	-	-	608	37	16,5	95
ГТ [5]	535	620	250	5,6	45	87

Литература

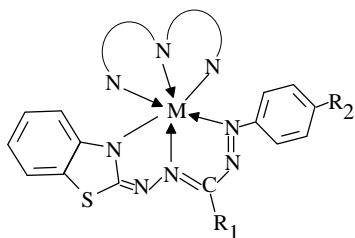
1. Chun, Woosang, Graham, George Wade, McCabe, US Patent 6,423,293 (2002).
2. Wu, Joseph Hui-Zhao, Wan, Chung-Zong, US Patent 6,107,240 (2000).
3. Colussi S. et al., Journal of Alloys and Compounds. – 2004. – V.374. – P.387.
4. M. Alifanti et al., Applied Catalysis A: General. – 2003. – V.245. – P. 231–243.
5. Коршунова И.А., Таратухин А.В., Крюков А.Ю., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Чашин В.А., Вишняков А.В., Катализ в промышленности (в печати).

**О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
ФОРМАЗАНАТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ**

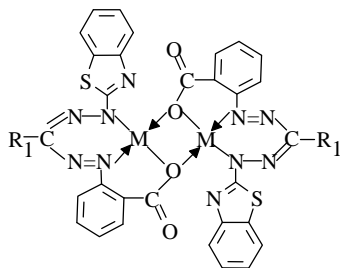
**Резинских З.Г., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г.,
Липунов И.Н.**

*Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург, ул. Сибирский тракт 37,
E-mail: biosphera@usfeu.ru, family@k66.ru*

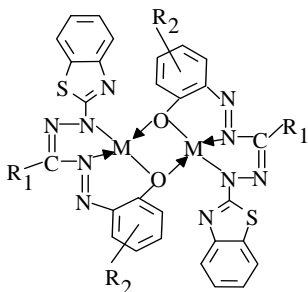
Каталитическая активность металлхелатных соединений определяется ближайшим лигандным окружением иона металла и структурой координационной сферы. Путем молекулярного дизайна формазановой функционально-аналитической группировки и варьирования электронной конфигурации металла осуществлен направленный синтез моноядерных и биядерных бензтиазолилформазанатов никеля (II) и кобальта (II) различного состава и строения.



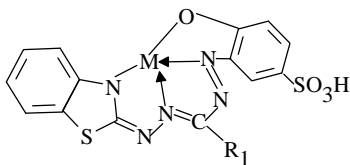
I, III-V, VIII, IX



II, VI



VII, XI, XII



X

№ соединения	M	R ₁	R ₂
I	Ni, Co	C ₆ H ₅	H
II		C ₆ H ₅	-
III		C ₆ H ₅	4-COOH
IV		C ₆ H ₅	4-N(CH ₃) ₂
V		CH(CH ₃) ₂	H
VI		CH(CH ₃) ₂	-
VII	Ni	CH(CH ₃) ₂	5-NO ₂
VIII	Ni, Co	CH ₃	4-N(CH ₃) ₂
IX		CH ₃	4-SO ₃ H
X		CH ₃	-
XI		CH ₃	4-NO ₂
XII		C ₄ H ₉	4-NO ₂

Исследованы состав и каталитические свойства синтезированных металлокомплексов.

Состав и строение соединений установлены с помощью следующих методов: электронной, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрией, статической магнитной восприимчивостью и рентгеноструктурным анализом.

Каталитические свойства формазанатов кобальта и никеля изучены в реакции жидкофазного окисления сульфида натрия (0-60°C).

Отсутствие дополнительной координирующей *орто*-гидрокси(карбокси) группы в арильном фрагменте (незамещенные формазановые лиганды) способствует формированию моноядерных металлокомплексов никеля (I, III-V, VIII, IX) и кобальта (I, III-V, VIII, IX) состава L:M=2:1, причем каталитическая активность в реакции жидкофазного окисления сульфида натрия обнаружена преимущественно у соединений III-V, имеющих объемный заместитель R₁=C₆H₅, CH(CH₃)₂, степень превращения серы для которых составляет 43.77%.

На основе 1-(2-гидроксифенил)замещенных бензотиазолилформазанов синтезированы смешанные азот-кислородсодержащие моноядерные и биядерные металлокомплексы состава L:M=1:1 (соединение X) или L:M=2:2

СД-83

(соединения VII, XI, XII) с вовлечением в ближайшее окружение иона металла кроме атомов азота координационно-активного атома кислорода *орто*-ОН-группы. Изменение состава лигандного окружения иона металла приводит к повышению каталитической активности металлокомплексов на 40-45%.

При введении в формазановую группировку дополнительной *орто*-COOH-группы также синтезированы биядерные комплексы II, VI состава L:M=2:2. В результате изменения геометрической структуры координационной сферы, а именно размера формирующихся металлоциклов металлхелатов II, IV в сравнении с соединениями VII, IX, XII, удалось повысить степень превращения $S^{2-} \rightarrow SO_4^{2-}$ до 99-100% в реакции жидкофазного окисления сульфида натрия.

Таким образом, в результате направленного синтеза азотсодержащих и смешанных азот-кислородсодержащих металлокомплексов никеля и кобальта определенного состава получены соединения с прогнозируемым каталитическим действием.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-03-08040офи.

ОПТИМИЗАТОРЫ ГОРЕНИЯ НА БАЗЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЕНСОРОВ

Ремез И.Д.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
Екатеринбург, 620219, Академическая, 20.
E- mail: remez@ihte.uran.ru*

При сжигании топлива в различных котельных установках и других агрегатах остро встают проблемы экологии. Наличие химнедожога (неполного сжигания топлива) сопутствует, кроме перерасхода топлива, превышение в десятки раз допустимой концентрации CO. Противоположный случай отклонения от оптимального топочного процесса – полное сгорание, но с завышенными избытками воздуха, приводит к загрязнению атмосферы окислами азота и также к перерасходу топлива. Поэтому оптимизация топочных процессов – сжигание топлива с минимальными избытками воздуха при отсутствии химнедожога, это актуальная задача, требующая непрерывного контроля отходящих газов с последующей коррекцией работы котельной установки. Для этой цели подходит оптимизатор горения, состоящий из двух электрохимических датчиков – кислорода и CO.

В [1,2] рассмотрены некоторые механизмы электрохимических реакций, приводящих к возникновению электродных потенциалов в ячейках с оксидными электролитами в неравновесных газовых смесях, содержащих CO. ЭДС такой электрохимической ячейки, главным образом, определяется хемосорбцией CO на электроде, которая вызывает смещение электродного потенциала (ΔE) в отрицательную сторону. В отсутствие свободного кислорода в атмосфере, т.е. в системах со связанным потенциалопределяющим элементом, зависимости отклонения потенциала платинового электрода от содержания CO подобны изотерме молекулярной адсорбции CO на поверхности твердого тела (изотерме адсорбции Ленгмюра). При 400°C и концентрации в газе CO = 1% ΔE превышает 160 мВ.

В присутствии свободного кислорода на электроде происходит одновременная адсорбция CO и O₂. При этом на поверхности электрода происходит каталитическое окисление CO_{адс} и образуется CO₂, которая десорбируется в газовую фазу. Тем самым падает концентрация CO_{адс} и уменьшается ΔE . Аналогичная картина наблюдается с ростом температуры, что связано с термически активированными процессами окисления CO_{адс} и

СД-84

десорбции продуктов реакции. Активирование электродов приводит к заметному возрастанию числа активных центров адсорбции, к увеличению концентрации $\text{CO}_{\text{адс}}$ и к росту ΔE .

Электрохимическая ячейка потенциометрического сенсора состоит из тонкой пластинки оксидного электролита, на одну сторону которой нанесен индифферентный к CO электрод сравнения. Активный рабочий электрод, на котором протекают описанные выше процессы, нанесен с противоположной стороны пластинки. Электроды сравнения можно изготавливать из серебряной или золотой пасты. Индикаторные электроды – из порошков Pt, Pd, Ni. Хороший отклик – более 200 мВ при 1% CO , дают электроды, изготовленные из окислов CuO , CoO , NiO . Некоторые рабочие электроды дополнительно подвергали активации.

Принцип работы датчика адсорбционно-каталитический. Температурный интервал работы датчиков - 300 – 550°C, диапазон измеряемых концентраций CO от 0,001 до 10% об. Погрешность при этом составит не более 3-5 %. Время отклика сенсоров CO до 10 с. Отличительная особенность датчиков - это непрерывный и длительный режим работы.

Традиционные кислородные потенциометрические твердоэлектродные датчики в присутствии CO в газовой фазе устойчиво работают (показывают термодинамические значения эдс) при температурах 700°C и выше и для нашего диапазона температур 300 – 550°C они не подходят. Поэтому в данном случае индикаторный кислородный электрод был сделан индифферентным по отношению к CO в газовой фазе. Диапазон измеряемых концентраций от 0,01 до 10% O_2 , время отклика – до 5 секунд, погрешность - не более 5%. Режим работы – постоянный, непрерывный.

Датчики на кислород и CO могут располагаться непосредственно в анализируемой среде при соответствующей температуре или в компактном приборе со встроенной миниатюрной печкой и микрокомпрессором. Последний вариант наиболее удобен и оптимален, поскольку прибор можно устанавливать рядом с котлом или в любом месте газового тракта. При этом отбор газа может производиться из любого места конструкции, в частности, за дымососом. Прибор может быть оснащен микропроцессором, цифровым дисплеем, сигнализатором, интерфейсом связи с ЭВМ (до 1000 м) и другими опциями.

Мы не рассматривали подробно устройство данного прибора, поскольку это решаемые технические вопросы при наличии достаточного финансирования.

Литература

1. Г.И. Фадеев, И.Д. Ремез // Электрохимия, 2001, т.37, № 5, с. 586-589.
2. И.Д. Ремез, Г.И. Фадеев // Электрохимия, 2001, т.37, № 12, с.1446-1450.

АВТОМОБИЛЬНЫЕ ДАТЧИКИ ПОЛНОТЫ СГОРАНИЯ ТОПЛИВА

Ремез И.Д.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН.
Екатеринбург, 620219, Академическая, 20.
E- mail: remez@ihte.uran.ru*

Автомобильные кислородные датчики фирмы БОШ – это электрохимические ячейки в виде пробирки из оксидного твердого электролита с герметично разделенными газовыми пространствами, одно из которых воздух, где расположен электрод сравнения, другое – отходящие продукты горения, где находится индикаторный электрод.

Принцип работы выпускаемых датчиков и наших практически одинаков и основан на существенно различном отклике электрохимического сенсора на наличие или отсутствие в отходящих газах свободного кислорода (λ -датчик). При полном сгорании топлива, но с избыточной подачей воздуха, отклик составляет от единиц до десятков мВ. В случае неполного сгорания топлива при недостатке кислорода отклик – 500-800 мВ. Этот переход от свободного к связанному кислороду и характеризует оптимальный режим сгорания топлива с экологической и с экономической сторон, когда достигается минимизация вредных выбросов и повышение к.п.д. двигателя.

Наш датчик конструктивно значительно отличается от выпускаемых фирмой БОШ. Электрохимическая ячейка у нас гораздо проще – это тонкая таблетка оксидного электролита с нанесенными на противоположные стороны электродами и располагается она целиком в среде отходящих газов (без разделения газового пространства). При этом потенциалы нанесенных электродов по разному зависят от концентрации кислорода в среде, куда она помещена. За счет этого формируется аналоговый сигнал датчика соответствующего уровня. Время и величина отклика датчика, его чувствительность не хуже, чем у выпускаемых автомобильных датчиков.

Форма таблетки оксидного электролита не имеет значения. Толщина ее в нашем случае была 0,2 мм, площадь электродов от 2 до 5 мм². Перспективна пленочная конструкция сенсора, при этом пористость пленки электролита в данном случае не играет важной роли. Рабочие температуры датчиков 300-550°С. Поддержания постоянной температуры не требуется, к скачкам и перепадам

СД-85

температуры сенсоры не критичны. Острые проблемы герметизации, газоплотности ячейки, натекания кислорода из за разности парциальных давлений в газовых фазах и др. в нашем варианте отсутствуют. Простая конструкция нашего миниатюрного датчика позволяет избежать и таких острых проблем как вибростойкость и стойкость к термоударам.

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ**Удоратина Е.В.**

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН,
167982, ГСП, Сыктывкар, ул. Первомайская, 48,
E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru*

Макулатура относится к твердым бытовым и промышленным отходам на основе полимерных материалов. Она используется в качестве ценного волокнистого сырья в мировом бумажном производстве, производстве плит, строительных изделий. Актуальным представляется развитие направления использования данного вида сырья для получения продукции широкого назначения, например порошковых лигноцеллюлозных материалов и простых эфиров целлюлозы.

В композицию картона и газетной бумаги включено целлюлозное волокно, содержащее лигнин, до 30% в последней. Известно, что лигнифицированные целлюлозные материалы обладают преимуществами по сравнению с микрокристаллической целлюлозой, так как сочетают свойства МКЦ, как микрофибриллярной и микропористой структуры, способной к сильному набуханию, гелеобразованию и поглощению жидкости, и лигнина, как ароматического сополимера целлюлозы, обладающего сорбционными свойствами. Конечно, вторичные волокна (макулатура) отличаются по своим свойствам от первичных: они становятся жесткими, плохо набухают, вследствие этого снижаются межволоконные силы связи. Несмотря на это, макулатурное волокно представляет интерес как сырьё для получения порошковых форм целлюлозы и применения их в качестве сорбентов.

Лигноцеллюлозные порошковые формы на основе использованной картонной тары и газеты получали методом кислотного гетерогенного гидролиза предварительно измельченного облагороженного сырья. Облагораживание проводили с целью удаления с поверхности волокна компонентов клеев, связующих веществ, входящих в состав сырья и осуществляли обработкой пероксида водорода в щелочной среде.

Показано, что гидролитические обработки приводят к разрушению волокнистой структуры исходного сырья и частичной деструкции целлюлозы, входящей в композицию картона и газеты. Степень полимеризации продуктов, измеренная по вязкости их растворов в кадоксене составляет 140÷250. Удельная поверхность

СД-86

изучаемых порошковых материалов находится в пределах $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$, у образцов из сульфатной целлюлозы, полученных аналогично – $1,2 \text{ м}^2/\text{г}$. Содержание зольных компонентов в образцах невелико – менее 0,2 %, за исключением образца из картона (0,43%), что, по-видимому, объясняется технологией его производства. Образцы порошков из макулатурного сырья характеризуются большим по сравнению с порошками из целлюлозного сырья содержанием функциональных групп – карбоксильных (COOH) в 5-8 раз и карбонильных (CHO) в 2-3 раза. Они имеют высокие значения полного поверхностного заряда частиц ($-q_{\text{max}}$), а следовательно обладают лучшей ионообменной активностью функциональных поверхностных групп, чем порошки из целлюлозы. Проведенные исследования по изучению способности полученных продуктов извлекать ионы некоторых металлов из их водных растворов показали, что 1 г лигноцеллюлозного порошка из газеты сорбирует за 2 ч экспозиции $1 \div 2,4 \text{ мг Fe}^{3+}$, в зависимости от способа его получения. Сорбционная способность образца из картона меньше в 1,4 раза, а у порошкового материала из хвойной небеленой целлюлозы – в 2,5 раза. Сорбция ионов Cu^{2+} составляет от 2,3 до 2,9 мг на 1 г образца из макулатурного сырья, ионов Pb^{2+} – 0,01 мг/г образца.

На основе полученных порошковых материалов и волокнистого макулатурного сырья, не подвергавшегося гидролитическим обработкам синтезированы некоторые эфиры целлюлозы: натриевые соли карбоксиметил- и сульфатцеллюлозы, оксиэтилцеллюлоза. Степень замещения синтезированных карбоксиметилированных и сульфатированных продуктов на основе картонного сырья находится в пределах $0,4 \div 0,65 \%$ и $0,6 \div 0,7 \%$ соответственно; растворимость в воде – $90 \div 87\%$; относительная вязкость 1%-ных растворов в $1,05 \text{ M NaOH}$ при 20°C – $1,1 \div 1,4$. Степень полимеризации карбоксиметилированных образцов составила 364 и 116 (в первом случае исходный материал – облагороженный картон, во втором – его порошковая форма). Лигноцеллюлозный материал из газетной бумаги обладает низкой реакционной способностью. Образцы Na-KMЦ из него характеризуются низкой степенью замещения, малой растворимостью в воде. Это объясняется, по-видимому, наличием в исходном сырье большого количества примесей, лигнина. При оксиэтировании исследуемого материала пока получены только низкосамещенные образцы, частично растворимые и почти нерастворимые в воде, но растворимые в разбавленных щелочных растворах.

Таким образом, на основе макулатурного сырья различного происхождения можно получать порошковые материалы, обладающие сорбционными свойствами, использовать для получения производных целлюлозы, не уступающих по свойствам эфирам из «первичных» волокон, и тем самым решить проблему утилизации большого количества макулатурной массы.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/СИБУНИТ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Симакова О.А.^{1,2}, Симонов П.А.¹, Романенко А.В.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный университет, 630090,
Новосибирск, ул. Пирогова, 2, E-mail: oasimak@catalysis.ru

Растительные масла, с точки зрения охраны окружающей среды, представляют собой экологически безопасное возобновляемое растительное сырье, обладающее высокой способностью к биологической деградации и низкой токсичностью.

На основе каталитического гидрирования растительных масел в промышленности производится огромный ассортимент продукции, главными из которой являются маргарины и спреды. Традиционно процесс гидрирования проводят на никелевых катализаторах при температуре 463-503 К. При этом образуется большое количество ядовитых побочных продуктов термического распада и *транс*-изомеров жирных кислот, проявляющих канцерогенное воздействие на организм человека. Кроме того, необходимо введение дополнительной стадии очистки продуктов гидрирования от токсичных соединений никеля. Применение катализаторов Pd/C позволяет проводить процесс гидрирования при температурах 373-423 К. При этом повышается селективность по целевым продуктам, а также снижается потребление электроэнергии [1].

Палладий способен катализировать *цис-транс* изомеризацию жирных кислот. Увеличение размера частиц палладия приводит к росту содержания *транс*-изомеров в продуктах гидрирования жирных кислот [2]. При этом, как правило, корочковое распределение палладия по зерну носителя, в отличие от равномерного, обеспечивает более высокую активность катализатора.

В настоящей работе была приготовлена серия образцов порошковых катализаторов 1% (вес.) Pd/Сибунит, отличающихся дисперсностью и распределением частиц палладия по зерну носителя, для исследования влияния этих характеристик на активность и селективность катализаторов в реакции гидрирования рапсового масла. Катализаторы были приготовлены осаждением гидроксида палладия при $\text{pH} \geq 9$ на поверхность углеродного носителя марки Сибунит ($S_{\text{БЭТ}} = 450 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 70-90 мкм) тремя методами:

Метод 1: раствор щелочи прикапывали к суспензии угля в водном растворе H_2PdCl_4 до достижения значения pH 9-11, без предварительного старения раствора предшественника ($\tau=0$).

Метод 2: раствор H_2PdCl_4 добавляли в суспензию угля в растворе щелочи.

Метод 3: раствор предшественника был приготовлен так же, как в *методе 1*, но до контакта с поверхностью угля выдерживался в течение 0.25 ч.

Для сравнения были приготовлены катализаторы Pd/C по традиционной методике, включающей гидролиз H_2PdCl_4 при pH 5-6 для получения так называемых полиядерных гидроксокомплексов палладия [ⁱⁱⁱ], с последующей адсорбцией их на поверхность углеродного носителя и повышением значения pH суспензии до соотношения Na/Pd: 1:5 -1:21 (*метод 4*).

В качестве щелочного агента использовали Na_2CO_3 при молярном соотношении Pd/Na от 1:5 до 1:21 для *методов 1-3* и от 1:1 до 1:1.5 для *метода 4*. Образцы катализаторов промывали водой, сушили при 343 К и восстанавливали в токе водорода при 423 К. Дисперсность частиц Pd определяли методом импульсной хемосорбции CO. Каталитическую активность и степень использования зерна катализатора изучали в реакции жидкофазного гидрирования циклогексена (286 К, $P_{\text{H}_2}=1$ атм, статический реактор). Гидрирование рапсового масла проводили в автоклаве при температуре 373 К, $P_{\text{H}_2}=6$ атм. Содержание *транс*-изомеров в продуктах гидрирования рапсового масла анализировали методом ИК-спектроскопии с использованием приставки диффузного отражения.

Анализ данных РФЭС показал, что *метод 1* приводит к равномерному распределению Pd по зерну носителя, а *методы 2 и 3* обеспечивают его корочковое распределение. Наиболее высокая дисперсность палладия достигается при приготовлении катализаторов по *методу 2*. Высокая дисперсность и корочковое распределение Pd по зерну носителя в полученных таким образом образцах в процессе гидрирования рапсового масла приводит к увеличению эффективности и селективности катализаторов по *цис*-изомерам. При использовании традиционных катализаторов (*метод 4*) в продуктах гидрирования рапсового масла наблюдается большее содержание *транс*-изомеров.

ⁱ. И.Л. Симакова, В.А. Семиколонов, Г.В. Садовничий // *Хим. пром.*, №3 (1996) С. 43-47.

ⁱⁱ. B. Nohair, C. Espécel, G. Lafaye, P. Mercot et al. // *J. Mol. Catal. A* 229 (2005) P.117-126.

ⁱⁱⁱ. С.Ю. Троицкий, А.Л. Чувилин, Д.И. Кочубей и др. // *Изв. Ак. наук. Сер. хим.* №10 (1995) С. 1901-1905.

НОВЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

**Скорых Т.В., Половникова Е.С., Глазунова Е.А.,
Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.**

*Уральский государственный лесотехнический университет,
Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, biospera@usfeu.ru*

Иммобилизованные на матрице полидентатные органические лиганды, обладающие значительной скоростью комплексообразования с ионами металлов, высокой чувствительностью, контрастностью цветового перехода и избирательностью, являются основой для создания средств экспрессного тестирования и сорбционно-спектроскопического определения ионов металлов.

Ковалентной иммобилизацией бензазолил- и пиримидинилформазановых группировок на волокнистую и листовую альдегидцеллюлозу получены твердофазные реагенты, обладающие повышенным сродством по отношению к некоторым d- и f-элементам ($CE=0,04-0,32$ мг·экв·г⁻¹). При этом только целлюлозные аналоги пиримидинилформазапов обнаруживают хорошо различимые цветовые переходы при взаимодействии с ионами тяжелых, благородных металлов и редкоземельных элементов. Закономерности же комплексообразования формазановых лигандов на поверхности твердой фазы и в растворе часто неодинаковы: пространственно-стерические эффекты, возникающие при закреплении реагента на носитель, обуславливают повышение избирательности аналитической реакции. Так, листовая пиримидинилформазан-6-целлюлоза благодаря преимущественной координации с ионами Pd(II) с образованием комплексного соединения зеленой окраски ($\lambda=620-660$ нм), использована для создания тест-полосок для определения данного металла в технологических растворах. Чувствительность тест-метода $0,002$ мг·л⁻¹. Волокнистые же пиримидинилформазан-6-целлюлозы оказались более пригодны для визуального контроля сорбции редкоземельных элементов.

Аналогично поведение гетарилформазапов, иммобилизованных на полиакрило-нитрильное волокно, наполненное анионитом АВ-17н, АН-31н, АН-20н, а именно наличие цветовых переходов только при комплексообразовании пиримидинилформазаповых лигандов с

ионами Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II). Эффективное использование подобных модифицированных волокон ($SE=0,03-2,80$ мг-экв·г⁻¹), в отличие от их целлюлозных аналогов, ограничено либо низкой скоростью цветового перехода, либо невысокой чувствительностью аналитической реакции (10 мг·л⁻¹). Перспективнее оказались чувствительные элементы, полученные предварительной сорбцией определяемого иона на исходном неокрашенном волокнистом носителе с последующей обработкой его раствором гетарилформаза. При этом удалось расширить ассортимент индикаторных реагентов класса формаза: бензазолилформаза на твердой фазе «наполненных» волокон КУ-2н и ПОЛИОРГС 34н дают цветные реакции преимущественно с ионами Cu(II), Ag(I) и Cd(II), а пиримидинилформаза - с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II). Отмечена возможность формирования на поверхности волокон АВ-17н и ПОЛИОРГС 34н координационно-насыщенных бензазолилформазанатов Sc(III), Y(III), Tb(III), Pr(III), Gd(III), Yb(III), Eu(III), La(III). В развитие данного направления разработана методика определения ионов Cu(II), основанная на регистрации аналитического сигнала методом спектроскопии диффузного отражения (СДО) образующегося на твердой фазе волокна КУ-2н 1 -(2-карбоксифенил)-3-фенил-5-(4,6-дифенилпиримидинил-2)формаза синие-зеленых тонов ($\lambda=580$ нм). Предел определения ионов Cu(II) 0,13 мг·л⁻¹.

Используя в качестве твердофазного носителя силикагель ДИАСОРБ-100-ТА с триметиламмониевыми группами синтезированы твердофазные реагенты с низкой емкостью по лиганду - 0,006 ммоль·г⁻¹, проявляющие сорбционную активность только к ионами Cu(II), Zn(II), Cd(II) ($SE=0,03-0,35$ мг-экв·г⁻¹). При этом иммобилизованные формаза независимо от природы гетероциклического фрагмента дают цветные реакции с ионами всех исследуемых металлов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). Полученные индикаторные порошки позволяют не только осуществлять концентрирование и определение элементов в тонком слое, но и успешно использовать колористический метод с помощью индикаторных трубок. Так, установлена принципиальная возможность определения ионов Cd(II) на уровне 0,05 мг·л⁻¹ путем пропускания пробы раствора через трубку, наполненную силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА с иммобилизованным 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-бензтиазол-2-ил формаза. При создании подобных индикаторных порошков на основе измельченных ионитных матриц АН-20, АН-22 была отмечена

СД-88

возможность сорбционно-колористического определения только для ионов Cu(II) .

Таким образом, варьированием природы матрицы, подбором формазанов с определенными заместителями, возможно создавать твердофазные реагенты с заданными свойствами для экспрессного определения ионов металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №06-03-08040 и №07-03-12050.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВЫБРОСОВ ОТ СМЕСЕЙ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Шешко Т.Ф., Серов Ю.М.

*Российский университет дружбы народов, Москва,
sheshko@bk.ru, jserov@sci.pfu.edu.ru*

The activity of the catalysts on the base of Ni-, Cu- and Fe-ultrafine powders have been investigated for carbon oxides simultaneous hydrogenation.

В работе изучена гидрогенизация монооксида углерода, а также смеси моно- и диоксидов при атмосферном давлении на катализаторах, содержащих ультрадисперсные порошки никеля, железа и кобальта.

Установлено, что совместная гидрогенизация смеси оксидов углерода протекает через стадии диссоциативной адсорбции, как моно-, так и диоксида углерода, в результате которой происходит насыщение поверхности катализатора активными углеродными частицами. Увеличение количества водорода в реакционной смеси приводит к возникновению конкурентной адсорбции водорода и оксидов углерода. На биметаллических образцах гидрогенизация осложнена реакцией диспропорционирования СО.

При гидрогенизации оксидов углерода на изученных ультрадисперсных катализаторах селективность по олефинам достигала 35%. Основными продуктами совместной гидрогенизации оксидов углерода являются метан и этилен, а при недостатке водорода – метан, этан и этилен, пропан и пропилен.

При адсорбции водорода на металлах, способных растворять водород, на поверхности существуют две его формы, одна из которых связана только с одним атомом металла (H_I), а другая – прочно-адсорбированная (H_{II}) – с несколькими. Образование углеводородов идет через стадию образования активного углерода, однако селективность процесса по олефинам, вероятно, определяется соотношением $H_I:H_{II}$ на поверхности катализатора. Возрастание концентрации водорода в форме H_{II} увеличивает выход олефинов.

Сравнение результатов экспериментов по совместной гидрогенизации оксидов углерода на монометаллических и биметаллическом катализаторах показало, что на железоникелевом и медно-никелевом образцах количество

СД-89

образующегося метана значительно больше, чем на никеле или меди, что, вероятно, связано с синергетическим эффектом.

По-видимому, на поверхности биметаллических образцов существуют несколько типов активных центров – железные или медные, сорбция водорода на которых протекает преимущественно в молекулярной форме, ответственны за образование CH_2 -радикалов, затем, предположительно, происходит диффузия этих радикалов на никелевые центры, где они гидрируются атомарным водородом до алканов.

Сравнение экспериментальных данных, полученных на биметаллических образцах, показало, что наибольшей активностью, как в образовании метана, так и этилена, обладает катализатор, в котором содержание меди или железа не превышает содержание никеля. Эквивалентное количество меди и его превышение приводит к недостатку атомарно-хемосорбированного водорода, вследствие чего наблюдается резкое снижение активности катализатора. Гидрогенизация оксидов углерода до метана на биметаллических катализаторах происходит, вероятно, посредством джамповер-эффекта CH_2 -радикалов, а до олефинов – спилловера водорода (или спилловерного эффекта). На всех исследованных биметаллических катализаторах наблюдался синергетический эффект (рост УКА по сравнению с монометаллическими).

Обработка электрогидравлическим ударом приводит к увеличению удельной каталитической активности медно-никелевых систем вследствие изменения поверхности катализатора (сближению друг к другу медных и никелевых активных центров), на что указывает уменьшение удельной поверхности, в результате чего облегчается транспорт водорода от одних активных центров к другим.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЕСТРУКЦИЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА

Фролова С.В.

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН,
Сыктывкар, Республика Коми, ул. Первомайская, 48,
frolova-sv@chemi.komisc.ru*

Получение тонкодисперсных материалов на основе природного растительного сырья – ежегодно возобновляемого органического ресурса – относится к основным направлениям современной макромолекулярной химии. Для этого применяют различные методы деструкции растительных волокон, чаще всего гидролитические и окислительно-гидролитические. Эти методы имеют существенные недостатки: длительность процесса, сопряженная со значительными расходами чистой воды и необходимость глубокой очистки сточных вод. Одной из задач современного производства и перспективным направлением технологии ближайшего будущего является разработка безводных технологий на основе применения высокоэффективных каталитических систем и органических растворителей, которые при этом подвергаются регенерации. Катализаторами деструкции целлюлозы являются кислоты Льюиса. Некоторые из них уже были использованы при изучении деструкции хлопковой целлюлозы, однако до настоящего времени не были известны аналогичные работы, выполненные на технических целлюлозах. Поскольку доступность древесного сырья в России и его стоимость существенно (на порядок) меньше, чем хлопковой, то использование древесной целлюлозы может существенно удешевить процесс и придать целлюлозному материалу новые свойства.

Исследования, проведенные на целлюлозе лиственных и хвойных пород, показали, что, в отличие от гидролиза, катализ в среде органических растворителей позволяет получать образцы порошковой целлюлозы (ПЦ) при меньшей температуре и концентрации реагентов за меньший промежуток времени.

В работе показано, что значительно улучшить технико-экономические и экологические показатели технологии получения ПЦ и создать полимерные целлюлозные продукты с новыми свойствами можно путем термокаталитических превращений природной целлюлозы, в частности, с кислотами Льюиса, с

СД-90

применением малых количеств органических растворителей. При этом целлюлозная компонента растительного сырья не только очень быстро достигает более низкого (по сравнению с обычным гидролизом) значения «предельной» СП, но и обогащается новыми функциональными группами – карбонильными и карбоксильными, что существенно повышает реакционную способность, ионообменную емкость и открывает новые перспективы для применения порошковых целлюлозных материалов.

Продукты на основе целлюлозы экологически безопасны, биоразлагаемы, легко подвергаются утилизации. Целлюлозу в форме порошка широко используют в различных отраслях промышленности в качестве фильтрационных материалов, сорбентов, носителей, наполнителей, связующих, стабилизаторов, основы для пудр и кремов и т.д. Изучение разновидностей ПЦ выявляет все более интересные ее качества и утилитарные возможности, не присущие природной волокнистой целлюлозе и, тем самым способствует расширению области практического применения востребованного продукта.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ Ni^{2+} НА ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОДАХ

Лихарева О.Б., Иванов М.Г., Матерн А.И.

*Уральский государственный технический университет,
Екатеринбург, ул. Мира, 19, E-mail: olio777@yandex.ru*

Применение различных методов (реагентных, электрохимических, коагулянтных) для извлечения катионов тяжёлых металлов из мало концентрированных сточных вод достаточно дорого и не всегда приводит к нужной степени очистки, а использование для этих целей ионообменных смол сдерживается дороговизной последних [1]. Это обстоятельство побуждает к разработке сорбционных методов очистки сточных вод с применением природных материалов. Одним из таких природных материалов являются опал-кristобалитовые породы.

В большинстве работ посвящённых сорбции тяжёлых металлов на опал-кristобалитовых породах рассматриваются нативные сорбенты, а такой важный аспект, как повышение их сорбционной активности, к сожалению не освещается.

В данной работе рассмотрена сорбция катионов Ni^{2+} на опал-кristобалитовой породе – опоке термически и химически модифицированной с целью повышения сорбционной активности. Опокам свойственна развитая поверхность переходных пор, что наряду с высокими показателями удельной поверхности обуславливает их высокую сорбционную активность. С целью повышения сорбционной активности природного сырья используются термические и химические методы активации. В нашем исследовании опока, фракция 1-2 мм, подвергалась термической и кислотной активации. Кислотная обработка проводилась кипячением опоки в течение 3-х часов в растворах соляной и азотной кислот.

На модифицированных образцах проведена сорбция катионов Ni^{2+} . Эффективность процесса сорбции в значительной степени зависит от pH среды. Влияние pH на сорбцию Ni^{2+} изучали в интервалах 2-7. В кислой области (pH менее 4) извлечение металлов, находящихся в основном в катионной форме, падает вследствие конкурентного действия кислоты. При повышении pH раствора более 5 образуются гидролизированные формы металла, которые сорбируются. Максимум сорбции достигается в области нейтральных значений pH (5–6,5). Отслежена зависимость

СД-91

сорбции от предшествующей термической (различные температуры прокаливания) и кислотной активации.

Изучено влияние электролитов (Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) на степень сорбции. Опыты проводили при значениях pH раствора (~6), когда степень сорбции максимальна. На всех стадиях модификации наличие конкурирующего электролита снижает величину сорбции катионов. Определены статическая и динамическая объемные ёмкости термически и химически модифицированных образцов опоки.

В результате проделанной работы выявлены оптимальные условия модификации опоки для сорбции катионов Ni^{2+} .

Литература

1. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Гааль. и др. Гальванотехника: Справ. изд., М.: Металлургия, 1987.
2. Дистанов У.Г. Минеральное сырьё. – Опал-кristобалитовые породы // Справочник. – Москва: ЗАО «Геоинформарк», 1998.

Список участников

Александров Павел Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
E-mail: aleksandrov_pavel@ngs.ru

Алешин Сергей Владимирович
ЗАО «БАСФ»
Кадашевская наб., 14, к.3
119017 Москва
Телефон: 495 231 7277
Факс: 495 737 9215
E-mail: sergey.aleshin@basf.com

Аликин Евгений Андреевич
Уральский электрохимический
комбинат, Завод автомобильных
катализаторов (ФГУП УЭХК)
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск,
Свердловская обл.
Телефон: 34370 53 178
E-mail: malino_83@mail.ru;
uvm88@ueip.ru

Амитин Александр Вульфович
ООО «ФАМЭК»
ул. Угрешская, 8
115088 Москва
Телефон: 495 408 8736
Факс: 495 408 5127
E-mail: k-mos@mtu-net.ru;
posen@mail.ru

Андрейков Евгений Иосифович
Институт органического синтеза
УРО РАН
ул. С. Ковалевской, 20
620219 Екатеринбург
Телефон: 343 249 3535
Факс: 343 274 1189
E-mail: cc@ios.uran.ru

Аничков Сергей Николаевич
Всероссийский теплотехнический
институт
ул. Автозаводская, 14/23
115280 Москва
Телефон: 495 675 3725
E-mail: anic-sergej@yandex.ru

**Арендарский Дмитрий
Александрович**
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 239 7304
Факс: 383 330 8056
E-mail: dimar@catalysis.ru

Артемова Ирина Игоревна
ООО «Щелковский катализаторный
завод»
ул. Заводская, 2
141101 Московская область,
г. Щелково
Телефон: 495 745 0552/53
Факс: 495 745 0552/53
E-mail: scat2006@yandex.ru

Асеев Денис Геннадьевич
Байкальский институт
природопользования СО РАН
ул. Сахьяновой, 8
670047 Улан-Удэ
Телефон: 3012 43 3068
Факс: 3012 21 771, 3012 21 2075
E-mail: Aseev_D_G@mail.ru

Астрова Дарья Андреевна
ФГУП Российский научный центр
"Прикладная химия"
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Факс: 812 499 9505
E-mail: vschegolev@rscac.spb.ru

Байрачная Татьяна Николаевна
НТУ «Харьковский политехнический
институт»
ул. Фрунзе, 21
61002 Харьков, Украина
E-mail: Bairachnaya@bigmir.net

Баришполец Игорь Николаевич
ООО «БЕАЛАН»
Ленинский пр., 65
119991 Москва
E-mail: Bealan77@mail.ru

Бачурихин Александр Леонидович

Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Ленинский пр., 47
119991 ГСП-1 Москва
Факс: 495 188 7140

E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

Безворотный Петр Владимирович

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»
ул. Промышленная, 84
614055 Пермь

Телефон: 342 220 2319

Факс: 342 220 2288

E-mail:

pbezvorotnyi@npz.perm.lukoil.com

Безносик Юрий Александрович

НТУУ «КПИ»
пр. Победы, 37
03056 Киев, Украина

Телефон: 38044 241 7612

E-mail: yu_beznosyk@ukr.net

**Беспрозванных Надежда
Владимировна**

ФГУП РНЦ «Прикладная химия»
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург

E-mail: fominarscac@mail.ru

Блатов Александр Игоревич

ЗАО «БАСФ»
Кадашевская наб., 14, к.3
119017 Москва

Телефон: 495 231 7277

Факс: 495 737 9215

E-mail: sergey.aleshin@basf.com

Богачева Ольга Владимировна

ООО «Тольяттикаучук»
Новозаводская ул., 8
445007 Тольятти

Телефон: 8482 36 9226

Факс: 8482 70 1025

E-mail: bogacheva@tltk.ru

Борисова Елена Станиславовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

E-mail: borisova@catalysis.ru

Борщ Вячеслав Николаевич

Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения РАН
ул. Институтская, 8

142432 Черноголовка

Телефон: 495 962 8006

Факс: 495 962 8025

E-mail: borsch@ism.ac.ru

Бочкарев Гелий Романович

Институт горного дела СО РАН
Красный пр., 54

630091 Новосибирск

Телефон: 383 217 0642

E-mail: grboch@misd.nsc.ru

Бруштейн Евгений Абрамович

ООО НТЦ «АЛВИГО-М»
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва

Телефон: 495 232 1465

Факс: 495 232 1465

E-mail: alvigom@alvigo.ee

Брянкина Елена Анатольевна

Саратовский государственный
университет
ул. Пугачевская, 82

410056 Саратов

E-mail: gubanov2004_77@mail.ru

Бубнов Андрей Германович

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

153000 Иваново

Телефон: 4932 30 7376/317

Факс: 4932 42 6693

E-mail: bub@isuct.ru

Будович Виталий Львович

ООО Бюро аналитического
приборостроения
ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ
2-й Амбулаторный проезд, 8, стр. 1
125315 Москва

Телефон: 495 789 8559

Факс: 495 789 8559

E-mail: ch.det@relcom.ru

Булгаков Илья Алексеевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 ГСП-1 Москва
Телефон: 495 955 4271
Факс: 495 230 2224
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Ведерникова Т.Ф.
ЗАО «Северодонецкое объединение
Азот»
ул. Пивоварова, 5
93400 Северодонецк, Украина
Телефон: 06452 71 4534
Факс: 06452 71 2285
E-mail: ntc@azot.lg.ua

Величко Анжелика Александровна
Институт горного дела СО РАН
Красный пр., 54
630091 Новосибирск
Телефон: 383 217 0224
Факс: 383 217 0678
E-mail: grboch@misd.nsc.ru

Внутских Жанна Анатольевна
Институт технической химии УрО РАН
ул. Академика Королева, 3
614013 Пермь
Телефон: 3422 37 8253
Факс: 3422 37 8262
E-mail: vnutskich@mail.ru

Волков Виктор Львович
Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91
620219 Екатеринбург
E-mail: volkov@ihim.uran.ru

Воронкова Мария Анатольевна
Южный федеральный университет
ул. Зорге, 7
394000 Ростов-на-Дону
E-mail: lovemouse1@rambler.ru

Воропаев Иван Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 330 4938
E-mail: voropaev@catalysis.ru

Габ Ангелина Ивановна
Открытый международный университет
развития человека «Украина»
ул. Хоревая, 1г
04071 Киев, Украина
Телефон: +38044 425 2938
Факс: +38044 428 8156
E-mail: lina_gab@mail.ru

Галанов Сергей Иванович
Томский государственный университет
пр. Ленина, 36
634050 Томск
Телефон: 3832 42 0386
Факс: 3832 42 0785
E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

Герасимова Лидия Георгиевна
Институт химии и технологии редких
элементов и минерального сырья им.
И.В. Тананаева Кольского научного
центра РАН
ул. Ферсмана 26а, Академгородок
184200 Апатиты, Мурманская обл.
Телефон: 81555 79 100
E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru

Гликина Ирина
Северодонецкий технологический
институт Восточноукраинского
национального университета
им. В. Дала
пр. Советский, 59-а
93406 Северодонецк, Украина
Телефон: +3806452 28814
E-mail: irene555@mail.ru

Голосман Евгений Зиновьевич
ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск
Телефон: 4876 27 1541
Факс: 4876 27 1661
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

Гошу Йилкал Вассихун
ГОУ ВПО «ИГХТУ»
пр. Фридриха Энгельса, 7
153000 Иваново
E-mail: yilwass@yahoo.com;
yilwass@rambler.ru

Грачек Валентина Ивановна

ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси

ул. Сурганова, 13
220072 Минск, Беларусь

Телефон: 017 284 0973

Факс: 017 284 0973

E-mail: Grachek@ifoch.bas-net.by

Данченко Николай Михайлович

Уральский электрохимический комбинат, Завод автомобильных катализаторов (ФГУП УЭХК)
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловская обл.

Телефон: 34370 57 131

Факс: 34370 57 647

E-mail: uvm88@ueip.ru; miv88@ueip.ru

Денисов Александр Александрович

Институт газа НАН Украины
Дегтяревская ул., 39
03113 Киев, Украина

Телефон: +380 44 456 2168

E-mail: svmig@i.com.ua

Денисов Сергей Петрович

Уральский электрохимический комбинат, Завод автомобильных катализаторов (ФГУП УЭХК)
ул. Дзержинского, 2
624130 Новоуральск, Свердловская обл.

Телефон: 34370 57 628; 34370 57 612

Факс: 34370 57 647

E-mail: uvm88@ueip.ru

Дзержинский Рюрик Владимирович

ЗАО «Электрокерамика»
ул. Новая, 26
140145 Московская обл.
Раменский р-он, п/о Речицы,
д.Трошково

Телефон: 49646 47 186, 495 787 0305

Факс: 49646 47 186, 495 787 0305

E-mail: marina@elker.ru

Дзисяк Анатолий Петрович

НИФХИ им. Л.Я. Карпова
Воронцово поле, 10
105064 Москва

Телефон: 495 916 1719/119

Факс: 495 917 2490

E-mail: son@cc.nifhi.ac.ru

Добрынкин Николай Михайлович

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 9491

Факс: 383 330 6878

E-mail: dbn@catalysis.ru

Досумов Кусман

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского
МОН РК

ул. Д. Кунаева, 142
050010 Алматы, Казахстан

Телефон: 83272 91 6473

Факс: 83272 91 5722

E-mail: tungatarova58@mail.ru

Еранкин Сергей Владимирович

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН
ул. Академическая/С.Ковалевской, 22/20
620041 Екатеринбург

Телефон: 343 362 3538

Факс: 343 369 3058

E-mail: erankin@mail.ru

Ефремов Василий Николаевич

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»
ул. Кирова, 11

301650 Новомосковск

Телефон: 4876 22 2208

Факс: 4876 27 1661

E-mail: niapvne@niap.novomoskovsk.ru

Жеско Татьяна Евгеньевна

ОАО «ВНИИНефтехим»
Железнодорожный пр., 40
192148 Санкт-Петербург

Телефон: 812 560 4576

E-mail: zhesko@mail.ru

Жижина Елена Георгиевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 6063

Факс: 383 330 8056

E-mail: zhizh@catalysis.ru

Загоруйко Андрей Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 9491

Факс: 383 330 6878

E-mail: zagor@catalysis.ru

Замулина Татьяна Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 62 97

Факс: 383 330 80 56

E-mail: zam@catalysis.nsk.su

Захарова Галина Степановна

Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91

620219 Екатеринбург

E-mail: volkov@ihim.uran.ru

Зенковец Галина Алексеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 326 9796

Факс: 383 330 8056

E-mail: zenk@catalysis.ru

Золотовский Борис Петрович

ООО «ВНИИГАЗ»

Ленинский р-н, п. Развилка
742717 Московская область

Телефон: 495 355 9176

Факс: 495 355 9157

E-mail: scat2006@yandex.ru

Зотов Владислав Юрьевич

Тольяттинский государственный
университет

Белорусская ул., 14
445667 Тольятти

Телефон: 482 53 9151

E-mail: nv-a@yandex.ru

Зубрицкая Наталья Георгиевна

ФГУП РНЦ «Прикладная химия»
пр. Добролюбова, 14

197198 Санкт-Петербург

Телефон: 812 325 4287

Факс: 812 325 4287

E-mail: fominarscac@mail.ru

Ибад-заде Ираида Юсуфовна

Институт химических проблем НАН
Азербайджана

пр. Гусейн Джавида, 29
AZ 1143 Баку, Азербайджан

Телефон: +994 439 4159

E-mail: vbogatov@yahoo.com

Иванова Юлия Вячеславовна

ГОУ ВПО Саратовский государственный
университет им. Н.Г. Чернышевского

ул. Астраханская, 83
410012 Саратов

Телефон: 452 51 2675

Факс: 452 51 6960

E-mail: ivanovaJV@yandex.ru

Иванчев Сергей Степанович

Санкт-Петербургский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова

пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург

Телефон: 812 238 0890

Факс: 812 233 0002

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

Илюхин Игорь Викторович

Заполяный филиал ОАО «ГМК
«Норильский никель»

пл. Гвардейская, 2
663300 Норильск

Телефон: 3919 42 8237

E-mail: lluhin@nk.normik.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 6219

Факс: 383 339 7352

E-mail: zri@catalysis.ru

Исмагилов Ильяс Зинферович

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 7670

Факс: 383 330 6219

E-mail: iismagil@catalysis.ru

Казаков Дмитрий Александрович
Пермский государственный технический университет
Комсомольский проспект, 29а
614600 Пермь
Телефон: 342 239 1511
Факс: 342 239 1511
E-mail: kazakovbiotech@mail.ru

Капустин Алексей Евгеньевич
Приазовский государственный технический университет
ул. Университетская, 7
87500 Мариуполь, Украина
Телефон: +38 0629 31 6522
Факс: +38 0629 52 9924
E-mail: kapustin_a_e@pstu.edu

Карасева Мария Сергеевна
Институт горючих ископаемых
Ленинский пр., 29
119071 Москва
Телефон: 495 955 4577
E-mail: my-crucian@mail.ru

Керженцев Михаил Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 330 7154
Факс: 383 330 6219
E-mail: ma_k@catalysis.ru

Кирчанов Александр Анатольевич
ООО НПК «Силициум»
ул. Терешковой, 42-47
630090 Новосибирск
Телефон: 383 333 1152
Факс: 383 333 1152
E-mail: Kirchanov_K@ngs.ru

Коваленко Ксения Андреевна
Институт горного дела СО РАН
Красный пр., 54
630091 Новосибирск
Телефон: 383 217 0224
Факс: 383 217 0678
E-mail: grboch@misd.nsc.ru

Козлова Ирина Владимировна
ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск
Телефон: 487627 1541
Факс: 487627 1661
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

Конуспаев Сапаркали Ретаевич
ДГП Институт химических наук
им А.Б. Бектурова
ул. Уалиханова, 106
050100 Алматы, Казахстан
Телефон: +8327 291 5305
Факс: +8327 291 5305
E-mail: srkonuspayev@mail.ru

Коршунова Ирина Александровна
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва
E-mail: irina-kk@yandex.ru

Криворучко Олег Петрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 330 6222
Факс: 383 330 8056
E-mail: opkriv@catalysis.nsk.su

Кручинин Владимир Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 339 7286
Факс: 383 330 8056
E-mail: kruich@catalysis.nsk.su

Крюков Александр Юрьевич
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва
Телефон: 499 978 5951
E-mail: kruk_s@mail.ru

Кукуева Виталина Витальевна
Институт пожарной безопасности
им. Героев Чернобыля
ул. Оноприенко, 8
18034 Черкассы, Украина
Телефон: 80472 55 0962
Факс: 80472 55 0971
E-mail: kukueva@yahoo.com

Кунцевич Светлана Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 326 9533
Факс: 383 330 8056
E-mail: ksv@catalysis.ru

Ласкин Борис Михайлович
ФГУП Российский научный центр
«Прикладная химия»
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Телефон: 812 499 9945, 812 703 0559
Факс: 812 499 9505
E-mail: bmlaskin@mail.ru

Ливенцев П.В.
Саратовский государственный
университет
ул. Астраханская, 83
410026, г. Саратов
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Лихарева Ольга Борисовна
Нижнетагильская государственная
социально-педагогическая академия
ул. Каспийская, 28-70
622015 Н.Тагил
Телефон: 3435 25 5333
E-mail: lihareva@ntspl.ru

Лукьянов Борис Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 330 8056
E-mail: lukjanov@catalysis.ru

Мазгаров Ахмет Мазгарович
ОАО «ВНИИУС»
ул. Н. Ершова, 35 А
420045 Казань
Телефон: 843 272 7299
Факс: 843 272 4093
E-mail: vniius@mail.ru

Максимович Нелли Петровна
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64
01033 Киев
Телефон: +38044 239 3355
E-mail: nellymax@mail.univ.kiev.ua

Малахова Дина
Санкт-Петербургский Государственный
Технологический Институт
(Технический Университет)
Московский пр., 26
190013 Санкт-Петербург
Телефон: 812 495 7529
Факс: 812 315 1118
E-mail: dina100@list.ru

Малышев Виктор Владимирович
Открытый международный университет
развития человека «Украина»
ул. Хоревая, 1г
04071 Киев, Украина
Телефон: +38044 425 2938
Факс: +38044 428 8156
E-mail: malyshev@vmurol.com.ua

Малышев Александр
Неорганические специальные химикаты,
SASOL GERMANY GmbH
Анкельмансплатц 1
D-20537 Гамбург, Германия
Телефон: +490 4063 684 1244
Факс: +490 4063 684 1944
E-mail:
alexander.malyschew@de.sasol.com

Мамедов Эльдар Мусаевич
Институт химических проблем НАН
Азербайджана
пр. Гусейн Джавида, 29
AZ1143 Баку, Азербайджан
Телефон: +99412 433 3021
E-mail: baku@bk.ru

Манелис Георгий Борисович
Институт проблем химической физики
РАН
142432 Черноголовка, Московской обл.
Телефон: 496 522 4473
Факс: 496 522 5636; 522 3507
E-mail: manelis@icp.ac.ru

Мануйлова Валентина Ивановна
ФГУП РНЦ «Прикладная химия»
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Телефон: 812 499 9988
Факс: 812 325 4287
E-mail: vmanuilova@rscac.spb.ru

Маслова Марина Валентиновна
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН
ул. Ферсмана 26а, Академгородок 184209 Апатиты, Мурманская обл.
Телефон: 8155 57 9471
E-mail: maslova@chemy.kolasc.net.ru

Мельникова Надежда Евгеньевна
ООО «Тольяттикаучук»
ул. Новозаводская, 8
445007 Тольятти
Телефон: 8482 36 9327
Факс: 8482 22 1441
E-mail: czl@titk.ru

Мехтиев Джафар Солтанович
Национальная академия авиации Азербайджана
поселок Бина, 25-ый километр Az-1045 Баку, Азербайджан
Телефон: +99412 497 2620
Факс: +99412 490 7190
E-mail: mail@naa.edu.az;
lyamahm@yahoo.com

Михаленко Ирина Ивановна
Российский университет дружбы народов
ул. Миклуха-Маклая, 6
117198 Москва
E-mail: imikhalenko@mail.ru

Мороз Борис Львович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 326 9521
E-mail: moroz@catalysis.nsk.su

Мухин Виктор Михайлович
ОАО ЭНПО «Неорганика»
ул. Карла Маркса, 4
144001 Электросталь
Телефон: 49657 55 006
Факс: 49657 50 127
E-mail: neorg.el@mail.ru

Никитин Виктор Владимирович
Энгельхард Металз Лимитед
Космодамианская набережная, 52, к. 4
115054 Москва
Телефон: 495 961 2840
Факс: 495 961 2846
E-mail: irina@engelhard.ru

Носков Александр Степанович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 330 6878
Факс: 383 330 8056
E-mail: noskov@catalysis.ru

Образовский Евгений Гелиевич
ООО «Химполитех»
ул. Зеленая Горка, 1
630060 Новосибирск
Телефон: 383 332 0044
Факс: 383 332 00 49
E-mail: e_obrazovskii@ngs.ru

Овчинникова Елена Викторовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 326 9412
Факс: 383 330 6878
E-mail: evo@catalysis.ru, ava@ngs.ru

Орлик Светлана Никитична
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины
пр. Науки, 31
03028 Киев, Украина
Телефон: 044 525 6678
Факс: 044 525 6216
E-mail: orlyk@inphyschem-nas.kiev.ua

Остроушко Александр Александрович
Уральский государственный университет
пр. Ленина, 51
620083 Екатеринбург
Телефон: 343 251 7927
Факс: 343 261 5978
E-mail: alexandre.ostroushko@usu.ru

Пай Зинаида Петровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 339 7264

Факс: 383 330 8056

E-mail: zpai@catalysis.ru

Пашигрева Анастасия Викторовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Факс: 383 330 8056

E-mail: pav@catalysis.ru

Пестунова Оксана Павловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 7563

Факс: 383 330 8056

E-mail: oxanap@catalysis.ru

Пивоварова Ирина Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 6878

Факс: 383 330 6878

E-mail: pivo@catalysis.ru

Платонов Олег Иванович

ООО «Институт Гипроникель»
Гражданский пр., 11

195220 Санкт-Петербург

Телефон: 812 335 3147

Факс: 812 335 3126

E-mail: OIPIa@nikel.spb.su

Полотнюк Елена Борисовна

ООО Бюро аналитического
приборостроения

ХРОМДЕТ-ЭКОЛОГИЯ

2-й Амбулаторный проезд, 8, стр. 1
125315 Москва

Телефон: 495 789 8559

Факс: 495 789 8559

E-mail: sales@chromdet.ru

Порсин Андрей Викторович

Уральский электрохимический
комбинат, Завод автомобильных
катализаторов (ФГУП УЭХК)

ул. Дзержинского, 2

624130 Новоуральск, Свердловская обл.

Телефон: 34370 57 029; 34370 57 047

Факс: 34370 57 019

E-mail: uvm88@ueip.ru

Портнова Анна Владимировна

Пермский государственный технический
университет

ул. Букирева, 15

614600 Пермь

Телефон: 3422 39 1511

Факс: 3422 39 1511

E-mail: annysky2002@mail.ru

Примиска Светлана Алексеевна

НТУУ «КПИ»,

пр. Перемоги, 37

03056 Киев, Украина

E-mail: primiska@rambler.ru

Пугачева Елена Викторовна

Институт структурной макрокинетики и
проблем материаловедения РАН

ул. Институтская, 8

142432 Черноголовка

E-mail: helP@ism.ac.ru

Путин Сергей Борисович

ОАО «Корпорация «РОСХИМЗАЩИТА»
Моршанское шоссе, 19

392680 Тамбов

Телефон: 4752 56 0669

Факс: 4752 55 1986

E-mail: nihl@tambovnihi.ru

Пушкарева Галина Ивановна

Институт горного дела СО РАН
Красный пр., 54

630091 Новосибирск

Телефон: 383 217 0224

Факс: 383 217 0678

E-mail: grboch@misd.nsc.ru

Радкевич Валентина Зеноновна

Институт физико-органической химии
НАН Беларуси

ул. Сурганова, 13

220072 Минск, Беларусь

Телефон: 375 172 84 2045

Факс: 375 172 84 1679

E-mail: radkevich_vz@ifoch.bas-net.by

Резинских Зоя Геннадьевна

Уральский государственный
лесотехнический университет
Сибирский тракт, 37
620100 Екатеринбург

Телефон: 343 262 9708

E-mail: biosphera@usfeu.ru;
family@k66.ru

Резниченко Ирина Дмитриевна

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

Телефон: 3951 57 5326

Факс: 3951 52 7545

E-mail: reznichenkoID@anhk.yukos.ru

Ремез Илья Давыдович

Институт высокотемпературной
электрохимии УрО РАН
ул. Академическая, 20
620219 Екатеринбург

Телефон: 343 374 5971

Факс: 343 374 5971

E-mail: remez@ihte.uran.ru

Решетилловский Владимир

University of Technology Dresden
Mommсенstrasse 4
01069 Dresden, Germany

Телефон: +49 351 463 37056

Факс: +49 351 463 32658

E-mail:

[wladimir.reschetilowski@chemie.tu-
dresden.de](mailto:wladimir.reschetilowski@chemie.tu-dresden.de)

Родкин Михаил Аркадьевич

BASF Catalyst LLC
101 Wood Avenue, P.O. Box 770
Iselin, NJ 08830-0770, USA

Телефон: +1 342 237 8253

Факс: +1 342 237 8262

E-mail: mikhail.rodkin@basf.com

Роздяловская Татьяна**Александровна**

Институт технической химии УрО РАН
ул. Академика Королева, 3
614013 Пермь

Телефон: 342 237 8253

Факс: 342 237 8262

E-mail: rozdta@mail.ru

Роменский Александр Владимирович

ЗАО «Северодонецкое объединение
Азот»

ул. Пивоварова, 5

93400 Северодонецк, Украина

Телефон: 06452 71 2285

Факс: 06452 71 2285

E-mail: ntc@azot.lg.ua

Ростовщикова Татьяна Николаевна

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Воробьевы горы

119899 Москва

Телефон: 495 939 3498

Факс: 495 932 8846

E-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

Руднев Владимир Сергеевич

Институт химии ДВО РАН
пр. 100-летия Владивостока, 159
690022 Владивосток

Телефон: 4232 75 9177

Факс: 4232 31 1889

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

Саблукова Ирина Владимировна

Всероссийский научно-
исследовательский институт
органического синтеза
в г. Новокуйбышевске
(ЗАО «ВНИИОС НК»)

пл. Менделеева

446206 Новокуйбышевск,
Самарской обл.

Телефон: 84635 6 5535, 84635 6 3323

Факс: 84635 6 3323

E-mail: vniosnk@midnel.ru

Савицкая Юлия Валерьевна

Российский государственный
университет нефти и газа
им. И.М. Губкина
Ленинский пр., 65

119991 Москва

Телефон: 495 930 9365

E-mail: savi2000@mail.ru

Садыков Радик Равкатович

ОАО «Волжский научно-исследовательский институт углеводородного сырья» (ОАО «ВНИИУС»)

ул. Ершова, 35 А
420045 Казань

Телефон: 843 295 3516

Факс: 843 272 1716

E-mail: vniius@mail.ru

Сайкин Андрей Михайлович

Научно-производственная компания «Агродизель»,
Тимирязевская ул., 58

127550 Москва ВАО

E-mail: eco2@bk.ru

Сакаева Наиля Самильевна

ОАО «Катализатор»

ул. Тихая, 1
630058 Новосибирск

Факс: 383 333 2252

E-mail: kiic@katcom.ru

Салин Валерий Николаевич

ОАО «ВНИИУС»

ул. Н. Ершова, 35-А
420045 Казань

Телефон: 843 295 3516

Факс: 843 272 4093

E-mail: vniius@tbit.ru

Самонин Вячеслав Викторович

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

190013 Санкт-Петербург

Телефон: 812 315 5114

Факс: 812 315 5114

E-mail: samonin@lti-gti.ru

Сауль Ольга Павловна

ФГУП «ВУХИН»

ул.8 Марта, 14
620219 Екатеринбург

Телефон: 343 371 6585; 343 371 0175

Факс: 343 371 4054

E-mail: vuhin@nexcom.ru

Седнева Татьяна Андреевна

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН

ул. Ферсмана, 26а, Академгородок
184200 Апатиты, Мурманской области

Телефон: 81555 79 537

Факс: 81555 61 658

E-mail: sedneva@chemy.kolasc.net.ru

Серегина Людмила Константиновна

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»

ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск

Телефон: 48762 22 680

Факс: 48762 71 661

E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

Симакова Ольга Andreevna

Новосибирский государственный университет

ул. Пирогова, 2
630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 4938

Факс: 383 330 8056

E-mail: oasimak@catalysis.ru

Синельщикова Ольга Юрьевна

Институт химии силикатов РАН
наб. Макарова, 2Б

199034 Санкт-Петербург

Телефон: 812 328 8594

E-mail: sinelshikova@mail.ru

Скорб Екатерина Владимировна

Белорусский государственный университет

ул. Ленинградская, 14
220040 Минск, Беларусь

Телефон: 375 29 638 4939

Факс: 375 17 210 2101

E-mail: anok-skv@mail.ru

Скорых Татьяна Владимировна

Уральский государственный лесотехнический университет

Сибирский тракт, 37
620100 Екатеринбург

Телефон: 343 262 9708

E-mail: igpervova@sky.ru

Смирнов Михаил Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 339 7353
Факс: 383 330 8056
E-mail: smirnov@catalysis.ru

Соболев Владимир Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 326 9765
Факс: 383 330 8056
E-mail: visobo@catalysis.ru

Созонтов Виктор Игнатьевич
ЗАО «Северодонецкое объединение
Азот»
ул. Пивоварова, 5
93400 Северодонецк, Украина
Телефон: 06452 71 4534
Факс: 06452 71 2285
E-mail: ntc@azot.lg.ua

Соловьев Сергей Николаевич
ОАО ЭНПО «Неорганика»
ул. Карла Маркса, 4
144001 Электросталь
Телефон: 49657 42 645
Факс: 49657 50 127
E-mail: neorg.el@mail.ru

Соловьев Сергей Александрович
Институт физической химии
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины
пр. Науки, 31
03028 Киев, Украина
Телефон: +38044 525 6670
Факс: +38044 525 6216
E-mail: soloviev@inphyschem-nas.kiev.ua

**Соловьянов Александр
Александрович**
Российский союз промышленников и
предпринимателей,
Торгово-промышленная палата
Москва
E-mail: solovyanov@rinet.ru

Спиридонов Алексей Алексеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 326 9715
Факс: 383 330 8056
E-mail: pub@catalysis.ru

Тарарыкин Александр Геннадьевич
ЗАО «Редкинский катализаторный
завод»
Обручева, 4 к.3
119421 Москва
Телефон: 495 411 9425
Факс: 495 411 9425
E-mail: redk_catalys@bk.ru

Терещенко Геннадий Федорович
Президиум СПб НЦ РАН
Университетская наб., 5
199034 Санкт-Петербург
Телефон: 812 328 8180
Факс: 812 328 8180
E-mail: tereschenko@spbrc.nw.ru

Тимошенко Сергей Петрович
Московский государственный институт
электронной техники
(Технический университет)
проезд 4806, 5
124498 Москва, г. Зеленоград
Телефон: 495 532 9968
Факс: 495 532 9968
E-mail: spt@miee.ru

Томаш Александр Анатольевич
Приазовский государственный
технический университет
ул. Университетская, 7
87500 Мариуполь
Телефон: 0629 31 6932
E-mail: tomash_a@mail.ru

Третьяков Валентин Филип ович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Телефон: 495 955 4271
Факс: 495 246 4779, 495 230 2224
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

Трошина Вера Александровна
ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск
Телефон: 48762 71 541
Факс: 48762 71 661
E-mail: gez@niap.novomoskovsk.ru

Туркова Татьяна Васильевна
ООО «НТЦ «АЛВИГО-М»
Шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва
Телефон: 49643 33 147
Факс: 49643 33 147
E-mail: tv_turkova@mail.ru

Тяпкин Евгений Витальевич
Казанский государственный
технологический университет
ул. Карла Маркса, 68
420015 Казань
E-mail: evgenrich@mail.ru

Удоратина Елена Васильевна
Институт химии Коми НЦ УрО РАН
Первомайская ул., 48
167982 Сыктывкар
Телефон: 8212 21 9961
Факс: 8212 21 8477
E-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Ульянова Марина Александровна
ОАО «Корпорация «РОСХИМЗАЩИТА»
Моршанское шоссе, 19
392680 Тамбов
Телефон: 4752 56 0680
Факс: 4752 55 1986
E-mail: nihl@tambovnihi.ru

Ушакова Людмила Леонидовна
Институт физиологически активных
веществ РАН
пр. Северный, 1
142432 Черногловка
Телефон: 49652 42 517
Факс: 49652 49 508
E-mail: ushakova@ipac.ac.ru

Фролова Светлана Валерьевна
Институт химии Коми НЦ УрО РАН
ул. Первомайская, 48
167982 Сыктывкар
Телефон: 8212 21 9961
Факс: 8212 21 8477
E-mail: frolova-sv@chemi.komisc.ru

Хайрулин Сергей Рифович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 330 7670
Факс: 383 330 6219
E-mail: sergk@catalysis.ru

Хаминец Сергей Георгиевич
Институт физико-органической химии
НАН Беларуси
ул. Сурганова, 13
220072 Минск, Беларусь
Телефон: 837517 284 2040
Факс: 837517 284 1679
E-mail: holyfreeze@mail.ru

Ханаев Валерий Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 239 7287
Факс: 383 330 8056
E-mail: khan@catalysis.ru

Царев Юрий Валерьевич
ГОУ ВПО «ИГХТУ»
пр. Фридриха Энгельса, 7
153000 Иваново
Телефон: 908 567 5447
E-mail: tsarev@isuct.ru

Цыганенко Алексей Алексеевич
НИИ Физики им. В.А. Фока Санкт-
Петербургского государственного
университета
ул. Ульяновская, 1
198504 Санкт-Петербург, Петродворец
Телефон: 812 428 4579
Факс: 812 428 7240
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

Чебыкин Валентин Васильевич
ОАО ЭНПО «Неорганика»
ул. Карла Маркса, 4
144001 Электросталь
Телефон: 49657 42 645
Факс: 49657 50 127
E-mail: neorg.el@mail.ru

Черников Максим Александрович

ФГУП Всероссийский научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара (ФГУП ВНИИИМ)
ул. Рогова, 5а
123060 Москва

E-mail: mchernikov@yandex.ru

Чудинов Александр Николаевич

Институт технической химии УрО РАН
ул. Академика Королева, 3
614013 Пермь

Телефон: 342 237 8253

Факс: 342 237 8262

E-mail: can_16@mail.ru

Чудиновская Виктория Львовна

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва

Телефон: 495 954 2275

Факс: 495 954 4798

E-mail: trusova@ips.ac.ru

Чумаченко Виктор Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630060 Новосибирск

Телефон: 383 326 9412

Факс: 383 330 6878

E-mail: vachum@catalysis.ru

Чупова Ирина Анатольевна

Институт химии твердого тела УрО РАН
ул. Первомайская, 91
620041 Екатеринбург

Телефон: 343 362 3248

E-mail: chupova@ihim.uran.ru

Шамрай Александр Анатольевич

ООО «Научно-технический центр «АЛВИГО-М»
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва

Телефон: 495 232 1465

Факс: 495 232 9906

E-mail: alvigom@rol.ru

Шаркина Валентина Ивановна

ОАО «Новомосковский институт азотной промышленности»

ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск

Телефон: 48762 22 680

Факс: 48762 71 661

E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

Шешко Татьяна Федоровна

Российский университет дружбы народов

ул. Миклухо-Маклая, 6
117198 Москва

Телефон: 495 955 0766

Факс: 495 952 0745

E-mail: sheshko@bk.ru

Шибков Олег Олегович

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева
Миусская пл., 9
125047 Москва

Телефон: 499 978 8575

E-mail: Shibk_ol@mail.ru

Шикина Надежда Васильевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 230 7670

Факс: 383 339 7352

E-mail: shikina@catalysis.ru

Шуваева Мария Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск

Телефон: 383 326 9410

E-mail: mashu@online.ru

Шустов Сергей Владимирович

ООО «Научно-технический центр «АЛВИГО-М»
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва

Телефон: 495 232 1465

Факс: 495 232 9906

E-mail: alvigom@rol.ru

Шутилов Алексей Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 326 9796
Факс: 383 330 8056
E-mail: alshut@mail.ru

Щанкина Вера Геннадьевна
ОАО «Новомосковский институт азотной
промышленности»
ул. Кирова, 11
301650 Новомосковск
Телефон: 48762 22 680
Факс: 48762 71 661
E-mail: nito@niap.novomoskovsk.ru

Щеголев Виктор Владимирович
ФГУП Российский научный центр
«Прикладная химия»
пр. Добролюбова, 14
197198 Санкт-Петербург
Факс: 812 499 9505
E-mail: vschegolev@rscac.spb.ru

Щукин Виктор Петрович
Тольяттинский государственный
университет
ул. Белорусская, 14
4456 Тольятти
Телефон: 8482 53 9249
E-mail: Schukin_V@tltsu.ru

Щукина Алла Яковлевна
Тольяттинский государственный
университет
ул. Гидростроевская, 26
445020 Тольятти
Телефон: 8482 53 9249
E-mail: Schukin_V@tltsu.ru

Яндиева Фатима Алихановна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
119991 Москва
Телефон: 495 955 4347
E-mail: yand@ips.ac.ru

Яшник Светлана Анатальевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова
СО РАН
пр. Академика Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Телефон: 383 330 6681
Факс: 383 339 7352
E-mail: Yashnik@catalysis.ru

Яценко Андрей Валерианович
ООО НТЦ «АЛВИГО-М»
шоссе Энтузиастов, 38
111123 Москва
Телефон: 495 232 1465
Факс: 495 232 1465
E-mail: alvigom@alvigo.ee;
alvigom@rol.ru

Авторский указатель*

Аликин Евгений Андреевич	78
Андрейков Евгений Иосифович	40, 162
Аничков Сергей Николаевич	12
Арендарский Дмитрий Александрович	44
Артемова Ирина Игоревна	59
Асеев Денис Геннадьевич	149
Астрова Дарья Андреева	110
Байрачная Татьяна Николаевна	151
Баришполец Игорь Николаевич	320
Бачурихин Александр Леонидович	323
Безносик Юрий Александрович	37
Борисова Елена Станиславовна	73, 293
Борщ Вячеслав Николаевич	88, 96
Бочкарев Гелий Романович	154
Бруштейн Евгений Абрамович	46, 156
Брянкина Елена Анатольевна	48
Бубнов Андрей Германович	136
Будович Виталий Львович	105, 158
Ведерникова Т.Ф.	160
Внутских Жанна Анатольевна	256, 326
Волков Виктор Львович	162
Габ Ангелина Ивановна	231
Галанов Сергей Иванович	165
Герасимова Лидия Георгиевна	116, 167
Гликина Ирина	125
Голосман Евгений Зиновьевич	35, 40, 46, 156, 169, 185, 215, 282, 323
Гошу Йилкал Вассихун	171, 173
Грачек Валентина Ивановна	175
Данченко Николай Михайлович	26, 78, 82, 248
Денисов Александр Александрович	177, 179
Денисов Сергей Петрович	78, 82
Дзисяк Анатолий Петрович	182
Добрынкин Николай Михайлович	15, 118
Досумов Кусман	130
Еранкин Сергей Владимирович	188, 191
Ефремов Василий Николаевич	46, 156
Жеско Татьяна Евгеньевна	30, 113
Жижина Елена Георгиевна	193
Загоруйко Андрей Николаевич	25, 196, 198, 206
Зенковец Галина Алексеевна	93
Золотовский Борис Петрович	59
Зотов Владислав Юрьевич	308
Зубрицкая Наталья Георгиевна	28
Ибад-заде Ираида Юсуфовна	200
Иванова Юлия Вячеславовна	201, 204
Илюхин Игорь Викторович	61, 262, 316
Исмагилов Зинфер Ришатович	8, 206, 209, 211, 302
Исмагилов Ильяс Зинферович	133
Казаков Дмитрий Александрович	66
Капустин Алексей Евгеньевич	213
Керженцев Михаил Анатольевич	61, 133, 211

Козлова Ирина Владимировна	215
Конуспаев Сапаркали Ретаевич	218
Коршунова Ирина Александровна	145, 328
Криворучко Олег Петрович	220
Кручинин Владимир Николаевич	222
Крюков Александр Юрьевич	145, 328
Кукуева Виталина Витальевна	225
Кунцевич Светлана Валерьевна	123
Ласкин Борис Михайлович	28, 110
Ливенцев П.В.	204
Лихарева Ольга Борисовна	349
Лукьянов Борис Николаевич	227
Мазгаров Ахмет Мазгарович	32, 267
Максимович Нелли Петровна	229
Малахова Д.В.	318
Мальшев Виктор Владимирович	231
Мальшев Александр	80
Мамедов Эльдар Мусаевич	233
Манелис Георгий Борисович	11
Маслова Марина Валентиновна	116, 167
Мельникова Надежда Евгеньевна	234
Мехтиев Джафар Солтанович	235
Михаленко Ирина Ивановна	237
Мороз Борис Львович	75
Мухин Виктор Михайлович	240
Носков Александр Степанович	15, 54, 118, 245
Образовский Евгений Гелиевич	241
Овчинникова Елена Викторовна	54, 70
Орлик Светлана Никитична	51
Остроушко Александр Александрович	101
Пай Зинаида Петровна	107, 243
Пашигрева Анастасия Викторовна	245
Пестунова Оксана Павловна	133
Платонов Олег Иванович	63, 169
Полотнюк Елена Борисовна	158
Порсин Андрей Викторович	26, 78, 82, 248
Портнова Анна Владимировна	250
Примиская Светлана Алексеевна	37
Пугачева Елена Викторовна	88
Путин Сергей Борисович	18
Пушкарева Галина Ивановна	154
Радкевич Валентина Зеноновна	91, 291
Резинских Зоя Геннадьевна	330
Ремез Илья Давыдович	333, 335
Решетиловский Владимир	37, 252
Родкин Михаил Аркадьевич	7
Роздяловская Татьяна Александровна	254, 256, 326
Роменский Александр Владимирович	160, 277
Ростовщикова Татьяна Николаевна	259
Руднев Владимир Сергеевич	104
Саблукова Ирина Владимировна	262
Савицкая Юлия Валерьевна	264
Садыков Радик Равкатович	267

Сайкин Андрей Михайлович	85
Сакаева Наиля Самильевна	265
Салин Валерий Николаевич	269
Самонин Вячеслав Викторович	121
Сауль Ольга Павловна	40, 169
Седнева Татьяна Андреевна	270
Серегина Людмила Константиновна	68, 300
Симакова Ольга Андреевна	340
Синельщикова Ольга Юрьевна	273
Скорб Екатерина Владимировна	98
Скорых Татьяна Владимировна	342
Смирнов Михаил Юрьевич	248, 275
Созонтов Виктор Игнатьевич	160, 277
Соловьев Сергей Николаевич	240
Соловьянов Александр Александрович	20
Тарарыкин Александр Геннадьевич	70
Терещенко Геннадий Федорович	30, 113
Тимошенко Сергей Петрович	279
Томаш Александр Анатольевич	213
Третьяков Валентин Филип ович	35, 139, 280
Трошина Вера Александровна	282
Туркова Татьяна Васильевна	42
Тякин Евгений Витальевич	285
Удоратина Елена Васильевна	337
Ульянова Марина Александровна	287
Ушакова Людмила Леонидовна	290
Фролова Светлана Валерьевна	347
Хайрулин Сергей Рифович	57, 61, 209, 267
Хаминец Сергей Георгиевич	91, 291
Ханаев Валерий Михайлович	73, 293
Царев Юрий Валерьевич	171, 173
Цыганенко Алексей Алексеевич	128
Чебыкин Валентин Васильевич	240
Черников Максим Александрович	141
Чудинов Александр Николаевич	254, 256
Чудиновская Виктория Львовна	296
Чумаченко Виктор Анатольевич	54, 70
Чупова Ирина Анатольевна	298
Шамрай Александр Анатольевич	177, 179
Шаркина Валентина Ивановна	68, 300
Шешко Татьяна Федоровна	345
Шибков Олег Олегович	142
Шикина Надежда Васильевна	123, 206, 209, 211, 302
Шуваева Мария Александровна	305
Шутилов Алексей Александрович	93
Щанкина Вера Геннадьевна	300
Щеголев Виктор Владимирович	110
Щукин Виктор Петрович	308, 311
Щукина Алла Яковлевна	311
Яндиева Фатима Алихановна	314
Яшник Светлана Анатальевна	61, 82, 206, 209, 267, 316

*В авторский указатель из числа соавторов включены только участники конференции

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
ПЛ-1. Родкин М., Блатов А., Алешин С. СОВРЕМЕННЫЙ НАУЧНЫЙ УРОВЕНЬ РАЗРАБОТОК ПО КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКЕ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ МОБИЛЬНЫХ ИСТОЧНИКОВ	7
ПЛ-2. Исмагилов З.Р. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ СЖИГАНИЕ ТОПЛИВ. ОТ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ДО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА.....	8
ПЛ-3. Манелис Г.Б. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ.....	11
ПЛ-4. Тумановский А.Г., Аничков С.Н. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГЕТИКИ	12
ПЛ-5. Носков А.С., Добрынкин Н.М. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ	15
ПЛ-6. Путин С.Б., Самарин В.Д. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ АДСОРБЦИОННОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СРЕДСТВ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ И КОЛЛЕКТИВНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ ПОРАЖАЮЩИХ ФАКТОРОВ ХИМИЧЕСКОЙ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ	18
ПЛ-7. Соловьянов А.А. ЗАКОНОДАТЕЛЬНОЕ И НОРМАТИВНО-ПРАВОВОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИРОДООХРАННОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ: ПРОБЛЕМЫ И НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ	20
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ	23
КД-1. Загоруйко А.Н., Бальжинимаев Б.С. СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕГО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ.....	25
КД-2. Данченко Н.М., Порсин А.В. НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА В РОССИИ. ОПЫТ, СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ, ПРОБЛЕМЫ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ.....	26
КД-3. Зубрицкая Н.Г., Ласкин Б.М., Подопригра В.П., Авдокунин М.В. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОСОБООПАСНЫХ И СПЕЦИФИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ.....	28

КД-4. Терещенко Г.Ф., Фёдоров М.П., Донченко В.К., Жеско Т.Е. ИННОВАЦИОННЫЕ ПРОЕКТЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ПРИРОДООХРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	30
КД-5. Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. ЖИДКОФАЗНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ЛЕГКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ.....	32
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	33
УД-1. Булгаков И.А., Голосман Е.З., Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Лермонтов А.С. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА	35
УД-2. Безносик Ю.А., Решетиловский В.П., Статюха Г.А., Примиская С.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТАХ	37
УД-3. Сауль О.П., Андрейков Е.И., Голосман Е.З., Архипова А.Л. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА КОКСОВОГО ГАЗА ОТ АММИАКА.....	40
УД-4. Туркова Т.В., Довганюк В.Ф., Алешин А.И. НИЗКОПРОЦЕНТНЫЕ ПАЛЛАДИЙАЛЮМООКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ «АЛВИГО-М» ДЛЯ ЗАЩИТЫ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	42
УД-5. Арендарский Д.А., Назмиева И.Ф., Зиятдинов А.Ш., Бальжинимаев Б.С., Гильмутдинов Н.Р. ОЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ НА СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	44
УД-6. Ефремов В.Н., Евсеев А.П., Бруштейн Е.А., Голосман Е.З. ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКСПЛУАТАЦИЯ НИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ	46
УД-7. Кузьмина Р.И., Брянкина Е.А. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ	48
УД-8. Орлик С.Н., Миронюк Т.В., Анич И.Г. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА Co-, In-ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В СКВ NO МЕТАНОМ.....	51
УД-9. Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Пирютко Л.В., Харитонов А.С., Бобрин А.С., Носков А.С. ДВУХСТАДИЙНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ АДПИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ.....	54

УД-10. Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Голованов А.А., Голованов А.Н., Ганиев Р.Г., Гарифуллин Р.Г., Закиев Ф.А., Тахаутдинов Ш.Ф. ПРЯМОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СЕРОВОДОРОДА В ЭЛЕМЕНТАРНУЮ СЕРУ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДОБЫЧЕ ВЫСОКОСЕРНИСТЫХ НЕФТЕЙ.....	57
УД-11. Золотовский Б.П., Артемова И.И., Молчанов С.А., Зинченко Т.О. РАЗРАБОТКА, ВНЕДРЕНИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА НА УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ	59
УД-12. Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Яшник С.А., Керженцев М.А., Коротких В.Н., Пармон В.Н., Илюхин И.В., Нафтали М.Н. ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПЕЧЕЙ ВАНЮКОВА И ВЗВЕШЕННОЙ ПЛАВКИ ОТ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА С ПОЛУЧЕНИЕМ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ	61
УД-13. Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Калинин П.Н., Коваленко О.Н., Бабкин М.В. КОНТРОЛЬ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КЛАУСА В УСТАНОВКАХ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ.....	63
УД-14. Казаков Д.А., Вольхин В.В. КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА.....	66
УД-15. Серегина Л.К., Шаркина В.И., Соболевский В.С. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫБРОСНЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИ УГЛЕРОДА И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	68
УД-16. Овчинникова Е.В., Чумаченко В.А., Попова Г.Я., Кленов О.П., Тарарыкин А.Г. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА МЕТОДОМ «РЕВЕРС-ПРОЦЕСС» ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ЛИНИЙ ЦВЕТНОЙ ПЕЧАТИ	70
УД-17. Борисова Е.С., Лобынцев Е.А., Полухина И.А., Славинская Е.М., Ханаев В.М. РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА НА ОСНОВЕ НЕРАВНОМЕРНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА	73
УД-18. Мороз Б.Л., Пыряев П.А., Бухтияров В.И. ВЫСОКОАКТИВНЫЕ ЗОЛОТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ДОЖИГАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ВОЗДУХЕ И АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗАХ	75
УД-19. Порсин А.В., Денисов С.П., Аликин Е.А., Данченко Н.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. МИГРАЦИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ РАБОТЫ АВТОМОБИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА.....	78

УД-20. Малышев А. ПЕРЕДОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ – ОСНОВА УСПЕШНОГО ДИЗАЙНА МОБИЛЬНЫХ И СТАЦИОНАРНЫХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТОКСИЧЕСКИХ ЭМИССИЙ.....	80
УД-21. Яшник С.А., Исмагилов З.Р., Порсин А.В., Денисов С.П., Данченко Н.М. БЛОЧНЫЕ Pt(Pd)-Mn-Al-O КАТАЛИЗАТОРЫ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ	82
УД-22. Сайкин А.М. ПРОБЛЕМЫ, ТРЕБУЮЩИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ОКСИЛИТЕЛЬНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НЕЙТРАЛИЗАТОРОВ НА ТРАНСПОРТНЫХ СРЕДСТВАХ.....	85
УД-23. Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е. ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ	88
УД-24. Радкевич В.З., Сенько Т.Л., Хаминец С.Г., Вильсон К., Егiazаров Ю.Г КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО	91
УД-25. Шутитов А.А., Крюкова Г.Н., Гаврилов В.Ю., Соболев В.И., Бобрин А.С., Боронин А.И., Зенковец Г.А. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ЦЕРИЯ НА СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/TiO ₂ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО	93
УД-26. Борщ В.Н., Жук С.Я., Вакин Н.А., Смирнов К.Л. КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО И УГЛЕВОДОРОДОВ НА СИАЛОНОВЫХ НОСИТЕЛЯХ	96
УД-27. Скорб Е.В., Антоновская Л.И., Белясова Н.А., Свиридов Д.В. ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ ДЕЗИНФЕКЦИИ НА ОСНОВЕ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА	98
УД-28. Остроушко А.А., Русских О.В., Тонкушина М.О., Цветков Д.С., Корнев М.Ю. ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ	101
УД-29. Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. КАТАЛИЗ ОКИСЛЕНИЯ СО ОКСИДНЫМИ ПЛЕНКАМИ С СОЕДИНЕНИЯМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ НА АЛЮМИНИИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ	104
УД-30. Будович В.Л., Ефремов И.С., Клюев И.В., Комиссаров Д.В., Полотнюк Е.Б. ГЕНЕРАТОР ПАРОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ	105

УД-31. Пай З.П. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЖИДКОФАЗНЫЕ СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ ГАЗОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛУЧЕНИЕМ ТОВАРНЫХ ПРОДУКТОВ.....	107
УД-32. Астрова Д.А., Богданова Т.К., Ласкин Б.М., Пармон В.Н., Пестунова О.П., Щеголев В.В. СРАВНИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ РЕАКТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СТОЧНЫХ ВОД	110
УД-33. Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А. Никифоров В.А., Терещенко Г.Ф. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ - НОВЫЙ СПОСОБ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ	113
УД-34. Маслова М.В., Герасимова Л.Г. КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОКОВ ОТ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	116
УД-35. Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С. РУТЕНИЙ-УГЛЕРОДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ЖИДКОФАЗНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД.....	118
УД-36. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвизников М.Л. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ АКТИВНЫЕ УГЛИ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ	121
УД-37. Кунцевич С.В., Шикина Н.В., Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р., Островский Ю.В., Заборцев Г.М. НОВЫЕ УРАНОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВЫБРОСОВ ПРЕДПРИЯТИЙ ОТ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, В ТОМ ЧИСЛЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ.....	123
УД-38. Гликина И.М. АЭРОЗОЛЬНЫЙ НАНОКАТАЛИЗ – ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЭФФЕКТИВНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ОТХОДОВ	125
УД-39. Рудакова А.В., Секушин В.Н., Маринов И.Л., Цыганенко А.А. ИК - СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЬДА И ГИДРАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ.....	128
УД-40. Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЕ СЖИГАНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА-МЕТАНА В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ГЕНЕРАТОРЕ ТЕПЛА	130
УД-41. Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Матус Е.В., Сухова О.Б., Пестунова О.П., Пармон В.Н., Пестерева Н.В., Ерёмин В.Н., Rebrov E.V., Schouten J.C. НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГЕПТИЛА.....	133

УД-42. Бубнов А.Г. СОВМЕЩЕННЫЙ ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ ВОЗДУХА ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА.....	136
УД-43. <u>Третьяков В.Ф.</u>, Бурдейная Т.Н., Лермонтов А.С., Макарфи Ю.И., Якимова М.С. БИОЭТАНОЛ – АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМЫЙ ИСТОЧНИК МОТОРНЫХ ТОПЛИВ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	139
УД-44. <u>Полуэктов П.П.</u>, <u>Черников М.А.</u> СОВРЕМЕННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ОЧИСТКИ ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.....	141
УД-45. <u>Шибков О.О.</u>, Костюченко В.В., Михайличенко А.И., Женса А.В., Макарошкина С.М., Уткин А.Ю. РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ФТОРОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (ФОС) В ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ВЫБРОСАХ	142
УД-46. <u>Крюков А.Ю.</u>, Коршунова И.А., Кузьмин В.А., Вишняков А.В., Чашин В.А. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ МЕТАНА НА ПРАЗЕОДИМ-ЗАМЕЩЕННЫХ КОБАЛЬТИТАХ ЛАНТАНА....	145
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	147
1. <u>Асеев Д.Г.</u>, Батоева А.А., Сизых М.Р. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОЦИАНАТОВ	149
2. <u>Байрачная Т.Н.</u>, Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Штефан В.В., Богоявленская Е.В. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СИСТЕМ	151
3. <u>Бочкарев Г.Р.</u>, Пушкарева Г.И. ИНТЕНСИФИЦИРОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ БРУСИТА	154
4. <u>Бруштейн Е.А.</u>, Ефремов В.Н., Яценко А.В., Пронина Е.А., Головня Е.В., Голосман Е.З. ОЧИСТКА НИТРОЗНЫХ ГАЗОВ АЗОТНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДСТВ ОТ N ₂ O	156
5. <u>Будович В.Л.</u>, Полотнюк Е.Б., Симонов И.В. ГАЗОАНАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ.....	158

6. **Ведерникова Т.Ф., Осыченко Л.В., Лепихова И.А., Мартовицкая Е.А., Созонтов В.И., Казаков В.В., Роменский А.В.**
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОЦЕССА НА СТЕПЕНЬ ОБРАЗОВАНИЯ N_2O_5 ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СЛАБОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ 160
7. **Волков В.Л., Андрейков Е.И., Гаврилов В.Ю., Каичев В.В., Бухтияров В.И.**
ВАНАДИЙ-ТИТАНОВЫЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ 162
8. **Галанов С.И., Сидорова О.И., Максимов Ю.М., Кирдяшкин А.И., Гущин А.Н.**
КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРОВСКИТНОЙ СТРУКТУРЫ НА МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКОМ СВС НОСИТЕЛЕ 165
9. **Герасимова Л.Г., Пак А.А., Маслова М.В.**
ДИОКСИД ТИТАНА С ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ И СТРОИТЕЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ 167
10. **Голосман Е.З., Платонов О.И., Егоров М.А., Сауль О.П., Моисеев М.М.**
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ РАЗЛОЖЕНИЯ КОКСОХИМИЧЕСКОГО АММИАКА 169
11. **Гошу Й.В., Катиба О.П., Костров В.В., Царёв Ю.В.**
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМА (VI) ПРИ ОЧИСТКЕ МОДЕЛЬНОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ 171
12. **Субботин Я.А., Гошу Й.В., Царев Ю.В., Костров В.В.**
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ 173
13. **Грачек В.И., Шункевич А.А.**
СОРБЦИЯ СТРОНЦИЯ-90 ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ВОЛОКНИСТЫМИ СОРБЕНТАМИ 175
14. **Денисов А.А., Макаренко В.А., Мигалин С.В., Шамрай А.А.**
МЯГКИЙ РЕЖИМ ПРОПИТКИ СОТОВОЙ КЕРАМИКИ В ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕННЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ 177
15. **Денисов А.А., Макаренко В.А., Мигалин С.В., Шамрай А.А.**
МНОГОВАРИАНТНОСТЬ УСЛОВИЙ ПРОПИТКИ СОТОВОЙ КЕРАМИКИ В ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕННЫХ БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ 179
16. **Дзисяк А.П., Глазунова Л.Д., Долынина Г.В.**
ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА ОКИСЛЕНИЕ СО ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ 182

17.	<u>Дульнев А.В., Голосман Е.З., Козлова И.В., Нечуговский А.И., Ткаченко С.Н.</u> ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА	185
18.	<u>Еранкин С.В., Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л., Петров Л.А., Суриков В.Т.</u> СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ОКИСЛЕННОМ УГЛЕ	188
19.	<u>Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Валова М.С., Корякова О.В., Еранкин С.В., Петров Л.А.</u> СОРБЦИЯ ГИДРОКСИАРЕНОВ НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ	191
20.	<u>Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В.</u> ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТРАХИНОНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ	193
21.	<u>Загоруйко А.Н.</u> НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ В ОТХОДЯЩИХ ГАЗАХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ	196
22.	<u>Загоруйко А.Н., Бальжинимаяев Б.С., Бескопыльный А.М., Коваленко А.П., Сергеев С.А., Гордон Е.П.</u> ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ	198
23.	<u>Ибад-заде И.Ю., Богатов В.В.</u> ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	200
24.	<u>Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И.</u> ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСИНЫ И РАСТИТЕЛЬНЫХ ОСТАТКОВ	201
25.	<u>Иванова Ю.В., Ливенцев П.В.</u> ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕТОКСИКАЦИИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ	204
26.	<u>Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Яшник С.А., Загоруйко А.Н., Подъячева О.Ю., Захаров В.М., Брайнин Б.И., Пармон В.Н., Фаворский О.Н.</u> ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЖИГАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КАМЕРЕ СГОРАНИЯ ГАЗОВЫХ ТУРБИН	206

27. **Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Яшник С.А., Хайрулин С.Р., Коротких В.Н., Коптенармусов В.Б., Смыслов А.А., Полоник А.В.**
 НОВЫЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ
 ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ ДЛЯ
 ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ 209
28. **Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Керженцев М.А., Андриевская И.П., Сазонов В.А., Коптенармусов В.Б., Смыслов А.А., Полоник А.В.**
 ЭФФЕКТИВНЫЕ ГРАНУЛИРОВАННЫЕ АДсорбЕНТЫ SO₂ И H₂S
 НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОНКРЕЦИЙ 211
29. **Телешев Ю.В., Никош И.А., Томаш А.А., Капустин А.Е.**
 АДсорбЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ СМОЛИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ
 КОКСОХИМИЧЕСКИХ АММИАЧНЫХ ВОД 213
30. **Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Козлова И.В., Боевская Е.А., Ярошенко М.П.**
 ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ
 ВЫБРОСОВ ОТ ОСТАТОЧНОГО ОЗОНА И ОКИСЛЕНИЯ
 ТОКСИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ 215
31. **Конуспаев С.Р., Мурзин Д.Ю., Шаймардан М., Нурбаева Д.Р., Карипбаева Д.**
 КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО
 АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА 218
32. **Криворучко О.П., Гаврилов В.Ю., Ларина Т.В.**
 ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ
 КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩЕЙ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ КОМПОНЕНТЫ В
 ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ CoZSM-5
 СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO_x УГЛЕВОДОРОДАМИ... 220
33. **Кручинин В.Н., Калинин А.В., Воронцов А.В., Алиев В.Ш., Атучин В.В., Могильников К.П.**
 ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И
 ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПЛЕНОК TiO_xN_y И HfO_xN_y 222
34. **Кукуева В.В.**
 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ
 ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА И АЗОТА 225
35. **Лукьянов Б.Н.**
 КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНОЛА
 ДЛЯ МОБИЛЬНЫХ, СТАЦИОНАРНЫХ И ПОРТАТИВНЫХ
 ЭНЕРГОУСТАНОВОК НА ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ 227
36. **Максимович Н.П., Никитина Н.В., Матушко И.П., Рипко А.П., Яцимирский В.К.**
 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ Co И Ni НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ
 ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ К ОКСИДУ УГЛЕРОДА И ИХ
 КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ CO . 229

37. **Мальшев В.В., Габ А.И., Астрелин И.М., Трамшек М., Горешник Е.**
ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ И ЛОМА
ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА231
38. **Мамедов Э.М., Касимов Р.М., Абдуллаев Г.Н.**
ПУТИ СНИЖЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ
Веществ в атмосферу с теплоэлектростанций233
39. **Мельникова Н.Е., Комина С.В., Головки Л.В.**
РАЗРАБОТКА СПОСОБА ОЧИСТКИ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ
И ОКСИДА УГЛЕРОДА ГАЗОВ РЕГЕНЕРАЦИИ ПРОЦЕССА
РАЗЛОЖЕНИЯ ДИМЕТИЛДИОКСАНА.....234
40. **Мехтиев Д.С.**
О ВОЗМОЖНОСТИ МЕЖОТРАСЛЕВОГО КОМПЛЕКСНОГО
РЕШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНЫХ МАСЕЛ.....235
41. **Михаленко И.И., Ягодовская Т.В., Эюбова С.М., Ягодовский В.Д.**
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО ОКСИДОВ
ТАНТАЛА, ЦИРКОНИЯ И МАГНИЙ-ФЕРРИТОВ237
42. **Чебыкин В.В., Соловьев С.Н., Мухин В.М., Крайнова О.Л.**
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА
ОТ ВРЕДНЫХ ГАЗОВ И ПАРОВ240
43. **Образовский Е.Г.**
РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОЕ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
В ПРОМЫШЛЕННЫХ АЭРОЗОЛЯХ.....241
44. **Пай З.П., Бердникова П.В.**
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ «ЗЕЛеной ХИМИИ»
ДЛЯ ТОНКОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА243
45. **Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В., Кашкин В.Н.,
Полункин Я.М., Носков А.С.**
ПЕРСПЕКТИВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ
ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ.....245
46. **Порсин А.В., Данченко Н.М., Шнейдер М.Б., Смирнов М.Ю.,
Бухтияров В.И.**
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДОВ СОСТАВА $Ce_xPr_{1-x}O_2$,
ОБЛАДАЮЩИХ ВЫСОКОЙ КИСЛОРОДНОЙ ЕМКОСТЬЮ.....248
47. **Портнова А.В., Вольхин В.В.**
ВЫБОР МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПОКАЗАТЕЛЯ
ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ МЕДЬЮ250

48. **Решетиловский В.П., Боровинская Е.С., Холоднов В.А., Ройхле К.**
ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАКИСИ И ОКИСИ АЗОТА ПРОПИЛЕНОМ
НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM-5..... 252
49. **Роздяловская Т.А., Чудинов А.Н., Чекрышкин Ю.С.,
Внутских Ж.А., Федоров А.А.**
ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ
ХЛОРБЕНЗОЛА..... 254
50. **Роздяловская Т.А., Чекрышкин Ю.С., Внутских Ж.А.,
Федоров А.А., Чудинов А.Н.**
РЕАКЦИИ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СИСТЕМАХ ХЛОРИД НАТРИЯ -
ОКСИД ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА..... 256
51. **Ростовщикова Т.Н., Локтева Е.С., Занавескин К.Л.,
Знаверский Л.Н., Гуревич С.А., Кожевин В.М., Явсин Д.А.,
Смирнов В.В., Белецкая И.П.**
РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ
БЕЗОПАСНОЙ УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ
ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ..... 259
52. **Саблукова И.В., Илюхин И.В., Сергеева Л.В., Субачева Г.В.,
Егорова Л.М.**
О ВЫБОРЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ
SO₂-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ
МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ 262
53. **Савицкая Ю.В.**
ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ
ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ 264
54. **Сакаева Н.С., Елохина Н.В.**
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА
СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА В СЕРУ..... 265
55. **Садыков Р.Р., Копылов А.Ю., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф.,
Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Яшник С.А.**
НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СЕРООЧИСТКИ
НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ..... 267
56. **Вильданов А.Ф., Салин В.Н., Комлева Т.И.**
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СЕРОСОДЕРЖАЩЕГО
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ..... 269
57. **Локшин Э.П., Седнева Т.А., Беляевский А.Т., Калинин В.Т.**
ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
МОДИФИЦИРОВАННОГО АНИОНАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА..... 270

58. **Петров С.А., Власов Е.А., Синельщикова О.Ю., Григорьева Л.Ф.**
ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА ГОЛЛАНДИТОВ НА ИХ
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ
ОКИСЛЕНИЯ СО273
59. **Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Вовк Е.И., Бухтияров В.И.**
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/Al₂O₃ И Pt/SiO₂ С
КОМПОНЕНТАМИ ВЫХЛОПНЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ГАЗОВ.....275
60. **Созонтов В.И., Казаков В.В., Роменский А.В., Саломехина С.А.**
ТЕХНОЛОГИЯ УТИЛИЗАЦИИ РАСТВОРОВ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ
АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДОВ АЗОТА, СОДЕРЖАЩИХ
ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ277
61. **Тимошенко С.П., Калугин В.В., Прокопьев Е.П., Артемов Е.И.,
Зотов С.А., Рубчиц В.Г., Бритков О.М., Лапенко В.Н.**
ВОЗМОЖНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СЕНСОРОВ И ДАТЧИКОВ С
ЕМКОСТНОЙ СИСТЕМОЙ СЪЕМА СИГНАЛОВ ДЛЯ
АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ АНТРОПОГЕННЫХ
ЗАГРЯЗНЕНИЙ.....279
62. **Третьяков В.Ф., Матышак В.А., Бурдейная Т.Н.,
Березина Л.А., Исмаилов И.Т.**
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ МЕТАНОЛА ДЛЯ
ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....280
63. **Трошина В.А., Голосман Е.З.**
МАРГАНЕЦЕМЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ
ДОЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ
В ВЫБРОСНЫХ ГАЗАХ282
64. **Тяпкин Е.В., Шарафутдинов И.Р., Яруллин Л.Ю.,
Билалов Т.Р., Габитов Ф.Р., Гумеров Ф.М.**
СВЕХКРИТИЧЕСКИЙ ФЛЮИДНЫЙ ЭКСТРАКЦИОННЫЙ
ПРОЦЕСС В ЗАДАЧЕ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ285
65. **Ульянова М.А., Феропонтов Ю.А.**
СТАБИЛИЗАТОРЫ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ287
66. **Ушакова Л.Л., Лермонтов С.А.**
ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДАМИ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОЙ
ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ290
67. **Хаминец С.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З., Егиазаров Ю.Г.**
ВЫСОКОАКТИВНЫЕ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ОСНОВЕ
УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА291

68. **Ханаев В.М., Борисова Е.С.**
ДВИЖЕНИЕ И ГОРЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ В НЕПОДВИЖНОМ
КАТАЛИТИЧЕСКОМ СЛОЕ..... 293
69. **Чудиновская В.Л., Дьяченко Ю.С., Трусова Е.А.**
НИКЕЛЕВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ
НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОГО СИЛИКАТА 296
70. **Чупова И.А., Кононенко В.И., Петров Л.А., Селезнев А.С.**
МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ОТ ОКСИДА УГЛЕРОДА
И СИНТЕЗА ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 298
71. **Шаркина В.И., Михалина Л.Н., Ермина З.Е., Щанкина В.Г.,
Серегина Л.К., Соболевский В.С.**
СПОСОБЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПОГЛОТИТЕЛЯ
ПРОИЗВОДСТВА АММАКА 300
72. **Шикина Н.В., Исмагилов З.Р., Тузиков Ф.В., Цикоза Л.Т.,
Зарытова В.Ф., Зиновьев В.В., Загребельный С.Н.**
СТАБИЛЬНЫЕ ЗОЛИ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА 302
73. **Шуваева М.А., Каичев В.В., Бухтиярова Г.А.**
ВЛИЯНИЕ ВОДЯНОГО ПАРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
Fe-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ
СЕРОВОДОРОДА 305
74. **Щукин В.П., Зотов В.Ю.**
ИЗБИРАТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ
ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ 308
75. **Щукин В.П., Щукина А.Я.**
КАТАЛИЗ В РЕЖИМЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГОРЕНИЯ
И ЕГО ВОЗМОЖНОСТИ В ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ
ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ 311
76. **Яндиева Ф.А., Цодиков М.В., Кугель В.Я., Гехман А.Е.,
Моисеев И.И.**
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫХ
КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ 314
77. **Яшник С.А., Скрыбина О.Н., Суровцова Т.А., Илюхин И.В.,
Исмагилов З.Р.**
РАЗРАБОТКА СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ СИНТЕЗ-ГАЗОМ 316
78. **Анкудинова А.В., Малахова Д.В., Янкевич М.И., Гарабаджиу А.В.**
ТЕХНОЛОГИЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ И ВОДНЫХ
ЭКОСИСТЕМ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ НЕФТЬЮ И ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИМИ
АРОМАТИЧЕСКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ 318

79. **Баришполец И.Н.**
ЭФФЕКТИВНАЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ СИСТЕМА
ХОЛОДОСНАБЖЕНИЯ320
80. **Бачурихин А.Л., Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Сатановский Ю.И.**
ПОЛУЧЕНИЕ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ
АНИЛИНА И НИТРОБЕНЗОЛА С МЕТАНОЛОМ ИЛИ
СИНТЕЗ-ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ323
81. **Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С.,
Роздяловская Т.А., Рудометова О.В.**
ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ
ФТОРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ M-1 НА ОКСИДАХ
И ГИДРОКСИДАХ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ.....326
82. **Коршунова И.А., Крюков А.Ю., Кочурихин В.Е.,
Сальникова Л.С., Чащин В.А., Вишняков А.В.**
ОКСИДЫ PЗЭ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ КАК
КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА328
83. **Резинских З.Г., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г., Липунов И.Н.**
О КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ МОНО- И БИЯДЕРНЫХ
ФОРМАЗАНАТОВ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА В РЕАКЦИИ
ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДА НАТРИЯ.....330
84. **Ремез И.Д.**
ОПТИМИЗАТОРЫ ГОРЕНИЯ НА БАЗЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ СЕНСОРОВ333
85. **Ремез И.Д.**
АВТОМОБИЛЬНЫЕ ДАТЧИКИ ПОЛНОТЫ
СГОРАНИЯ ТОПЛИВА335
86. **Удоратина Е.В.**
КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА МАКУЛАТУРНОГО СЫРЬЯ337
87. **Симакова О.А., Симонов П.А., Романенко А.В.**
ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd/СИБУНИТ ДЛЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА
ПАРЦИАЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА.....340
88. **Скорых Т.В., Половникова Е.С., Глазунова Е.А., Мельник Т.А.,
Первова И.Г., Маслакова Т.И., Липунов И.Н.**
НОВЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО
ОБНАРУЖЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ342
89. **Шешко Т.Ф., Серов Ю.М.**
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ
ВЫБРОСОВ ОТ СМЕСЕЙ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА С ЦЕЛЬЮ
ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ345

90. Фролова С.В.	
ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЕСТРУКЦИЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА	347
91. Лихарева О.Б., Иванов М.Г., Матерн А.И.	
ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ КАТИОНОВ Ni^{2+} НА ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОДАХ.....	349
Список участников	351
Авторский указатель	366
Содержание	369

**Всероссийская конференция
с международным участием
«Каталитические технологии защиты
окружающей среды для промышленности
и транспорта»**

Сборник тезисов докладов
Под общей редакцией д.т.н. А.С. Носкова и
д.х.н. З.Р. Исмагилова

Тезисы подвергнуты технической редакторской правке,
ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

Составитель:	Т.В. Замулина
Компьютерная обработка:	Н.В. Цыганкова
Обложка:	Н.Ф. Потеряева
Компакт-диск:	А.А. Спиридонов

Подписано в печать 15.11.07
Печ.л. 24 Заказ N 107

Формат 60×84/16
Тираж 200

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5