

ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША И ГИДРОДЕСУЛЬФИРОВАНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2015 г. В. Н. Борщ^{1,*}, Е. В. Пугачева¹, С. Я. Жук¹, В. Н. Санин¹, Д. Е. Андреев¹, В. И. Юхвид¹,
О. Л. Елисеев², Р. В. Казанцев², С. И. Колесников³, И. М. Колесников³, А. Л. Лапидус²

¹ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
ул. акад. Осипьяна, Черноголовка, 142432, Московская область

²ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский пр., 47, 119991, ГСП-1, Москва

³ФГБОУ ВПО Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
Ленинский пр., 65, 119991, Москва

*E-mail: borsch@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 14.01.2015 г.

Рассматриваются особенности синтеза, физико-химические характеристики и специфика работы в восстановительных процессах предложенных нами ранее новых многофункциональных полиметаллических катализаторов. Предшественниками катализаторов являются сложные интерметаллиды 3d-металлов и редкоземельных элементов, получаемые методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Структура катализатора включает каркас из низших интерметаллидов, покрытый сильно разупорядоченной, в значительной мере аморфной, металл-оксидной активной фазой. Эта фаза образуется на поверхности двухуровневые наноструктуры (~10–100 нм) с характерной формой плоских шестигранников. Катализаторы обладают высокой активностью в реакциях глубокого окисления и восстановления (синтез Фишера–Тропша, гидродесульфирование нефтяных фракций), причем в процессах восстановления не требуют предварительной активации.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, гетерогенный катализ, кобальтовые катализаторы, синтез Фишера–Тропша, гидродесульфирование.

DOI: 10.7868/S0453881115050032

ВВЕДЕНИЕ

Большинство используемых в настоящее время гетерогенных катализаторов представляют собой сложные системы, состоящие из активной фазы, закрепленной на носителе. Наиболее распространены металлические (для благородных металлов) и оксидные (для остальных переходных металлов и редкоземельных элементов (РЗЭ)) активные фазы. В качестве носителя чаще всего используют простые или сложные оксиды алюминия и кремния, реже — d- и f-металлов. Схема получения таких катализаторов включает стадии синтеза собственно носителя и образования на его поверхности активной фазы. Это в полной мере относится к катализаторам как окислительных (например, глубокое окисление СО и углеводородов [1–7]), так и восстановительных (синтез Фишера–Тропша [8–13] или гидродесульфирование [14–18]) реакций. Нанесенные оксидные катализаторы восстановительных реакций перед началом процесса обычно активируют. Так, традиционно применяе-

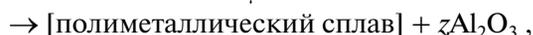
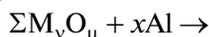
мые в синтезе Фишера–Тропша катализаторы на основе Со (реже Fe) с промоторами, особенно с Re, представляют собой нанесенные в форме оксидов (чаще всего на γ -Al₂O₃) системы. Перед использованием их обрабатывают водородом при высокой температуре (выше, чем в основной реакции) для образования металлических активных фаз. Широко распространенные катализаторы гидродесульфирования нефтяных фракций (MoO₃, NiO, CoO)/ γ -Al₂O₃ предварительно сульфидируют серо-содержащими соединениями для образования активной фазы — сульфидов металлов. Кроме этого, для повышения активности перед сульфидированием их часто дополнительно прокачивают.

Ранее нами был предложен новый класс катализаторов глубокого окисления СО и углеводородов — полиметаллические системы на основе Fe и Ni с добавками других d-металлов и РЗЭ. В качестве предшественников были использованы многокомпонентные интерметаллиды (алюминиды), полученные методом самораспространяющегося

высокотемпературного синтеза (СВС) [19–23]. Процесс приготовления полиметаллических катализаторов включал две основные технологические стадии: синтез литых интерметаллидов методами СВС-металлургии [24] и их последующую химическую активацию для достижения высокой активности и стабильности. В дальнейшем оказалось, что полученные по такой же методике катализаторы на основе кобальта продемонстрировали высокую активность и селективность в отношении образования тяжелых углеводородов в синтезе Фишера–Тропша, превышающие показатели лучших образцов традиционных катализаторов [25, 26]. Кроме того, как показали предварительные результаты, синтезированные таким же образом Ni–Mo-катализаторы оказались весьма эффективны в процессе гидроочистки дизельной фракции [27]. Все полученные таким методом катализаторы обладали развитой поверхностью с двухуровневой наноструктурой, причем морфология верхнего уровня сохранялась практически неизменной. В настоящем сообщении мы представляем данные разработок по синтезу полиметаллических катализаторов и результаты исследования их свойств и особенностей работы в процессе Фишера–Тропша и гидродесульфирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез интерметаллических прекурсоров происходил по следующей схеме:

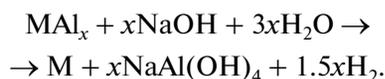


где $\Sigma M_{\nu}O_{\mu}$ – смесь оксидов переходных металлов и РЗЭ; полиметаллический сплав состоит из совокупности различных по составу интерметаллидов с расчетным количеством алюминия.

Смесь оксидов и порошкового алюминия (шихта), в зависимости от требуемого состава катализаторов, составляли по активным металлам с учетом образования высших интерметаллидов (чаще всего это MAI_3). Кроме оксидов, могут быть использованы и другие соединения переходных металлов, способные взаимодействовать в режиме горения без образования экологически вредных выбросов. Синтез проводили в графитовом тигле с защитным слоем из дробленого оксида алюминия между шихтой и поверхностью тигля в режиме фронтального горения. Химическое взаимодействие включает две стадии. Первоначально идет восстановление оксидов до металлов, а затем они вступают в реакцию с избыточным алюминием с образованием интерметаллидов (алюминидов). Обе стадии высокоэкзотермичны, вследствие чего развивалась температура $\geq 2500^\circ\text{C}$. Продукты реакции находятся в жидком состоянии и состоят из двух фаз – оксидной и металлической. Для предотвращения выбросов во время горения, расшире-

ния пределов горения в зависимости от содержания алюминия и лучшего разделения фаз синтез проводили на центробежной установке при ускорениях от 50 до 300 g [28–31]. Общая продолжительность процесса СВС составляла несколько секунд при массе шихты до 100 г. Вследствие этого вторая стадия протекала не полностью, и в результате получался сплав низших и высших (по содержанию алюминия) интерметаллидов и непрореагировавшего алюминия.

После дробления (сплавы с содержанием высших интерметаллидов хрупкие) и классификации интерметаллидного слитка гранулы выщелачивали для удаления алюминия и образования металлических фаз. В качестве выщелачивающих агентов могут быть использованы как кислотные, так и щелочные среды. К недостаткам кислотных агентов относится возможность перехода в раствор, кроме алюминия, также целевых металлов, поэтому мы использовали исключительно растворы щелочей (NaOH или KOH). На первом этапе интерметаллид по частям добавляли в раствор щелочи в воде (обычно 20%-ный). Бурная экзотермическая реакция с выделением водорода и кипением раствора постепенно завершалась в течение часа. Затем раствор кипятили 1 ч и после этого выдерживали около 20 ч. Образцы промывали водой до нейтрального значения pH, а затем стабилизировали обработкой 10%-ным раствором H_2O_2 в течение 30 мин. Алюминий выщелачивается по схеме:



Щелочь необходимо брать в избытке, т.к. иначе выпадает осадок гидроксида алюминия, который разлагается в горячем растворе до оксида. Оксид в процессе старения переходит в модификацию, плохо растворимую в сильно щелочной и даже кислотной средах. Полнота удаления алюминия из состава интерметаллидов достигает 90 мас. %. Оставшийся алюминий находится в составе низших (с содержанием Al < 50 мас. %) интерметаллидов, которые почти не выщелачиваются. Состав получаемых катализаторов далее приводится по содержанию отдельных металлов (мас. %) в расчете на их сумму за вычетом остаточного алюминия.

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошковых образцов производили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (Россия, $FeK\alpha$ и $CuK\alpha$).

Структуру и элементный состав поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе Zeiss Ultra plus с рентгеноспектральным микроанализатором JCSA-733 Superprobe (“JEOL”, Япония).

Удельную поверхность образцов по БЭТ на азоте измеряли на установке Sorbi-M (“Мета”, Новосибирск).

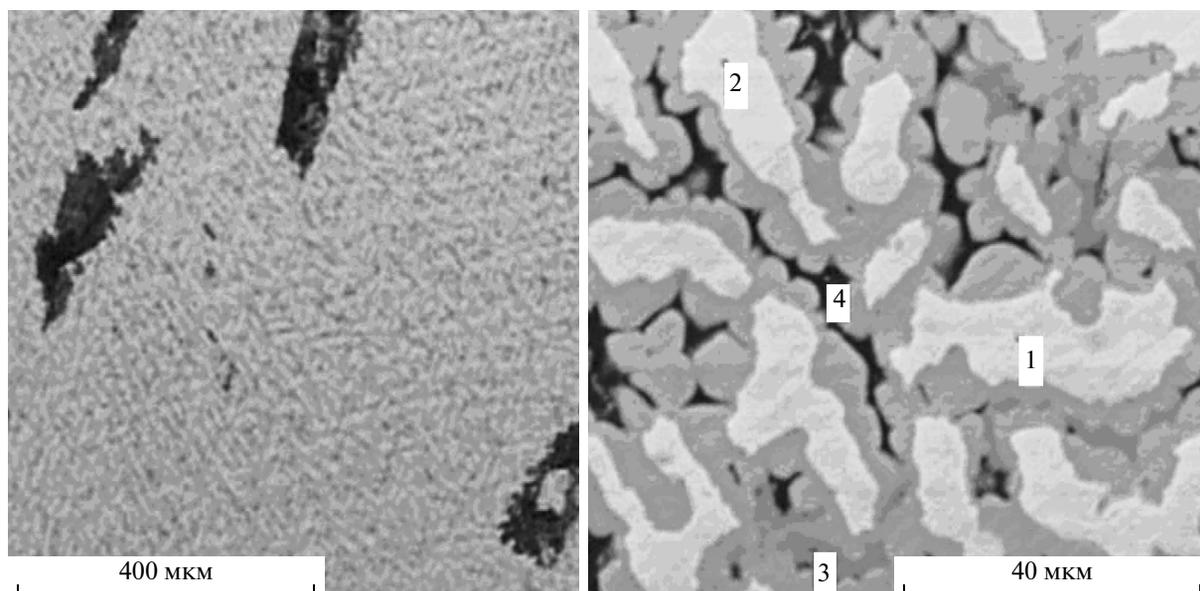


Рис. 1. Морфология поверхности шлифа интерметаллидного сплава при различном увеличении (СЭМ).

Синтез Фишера–Тропша проводили в лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора (1 г катализатора, разбавленного 4 г кварцевой крошки для предотвращения локальных перегревов), при давлении 2 МПа в температурном диапазоне 160–240°C, расход газа (30% CO, 60% H₂, 10% Ar) составлял 2.5 нл ч⁻¹г⁻¹_{кат.}. Непосредственно перед опытами катализатор активировали в токе водорода при 400°C в течение 1 ч. Этот этап является стандартным при испытаниях традиционных нанесенных катализаторов синтеза Фишера–Тропша.

Реакцию гидродесульфирования производили на лабораторной установке с неподвижным слоем катализатора (50 см³). Сырьем служила прямая дизельная фракция производства Рязанского НПЗ. Длительность каждого эксперимента составляла 8 ч, пробы отбирали через 2 и 6 ч после начала эксперимента. Условия опытов: температура 250–400°C давление $P = 3.5$ МПа, объемная скорость подачи сырья $V = 1$ ч⁻¹, соотношение H₂: сырье = 300 нсм³/см³.

Таблица 1. Результаты рентгеноспектрального микроанализа шлифа интерметаллидного предшественника NiAl₃–MnAl₃ (90Ni–10Mn)

№ точки	Состав, мас. %		
	Al	Mn	Ni
1	40.0	0.3	59.7
2	40.9	0.3	58.8
3	62.6	22.6	14.8
4	90.4	1.7	7.9

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На микрофотографии шлифа интерметаллидного сплава NiAl₃–MnAl₃ с массовым соотношением активных металлов Ni : Mn = 90 : 10 (рис. 1) хорошо видна однородная структура сплава, представляющая собой совокупность зерен оболочечной структуры. Элементный состав различных областей в точках, отмеченных на рис. 1, приведен в табл. 1. Центральные части зерен состоят из практически чистого низшего интерметаллида никеля Ni₂Al₃. Оболочки серого цвета составлены высшими интерметаллидами марганца и никеля, а промежутки между зернами заполнены почти чистым алюминием. Это пример типичной структуры интерметаллидных сплавов, причем ядра из низших интерметаллидов формирует основной по массе металл. Состав этих сплавов, как по количеству элементов, так и по их природе, может быть довольно сложным, поскольку большинство переходных металлов и лантанидов образуют интерметаллиды и твердые растворы с алюминием.

Описанная методика близка (за исключением этапа стабилизации) к хорошо известной процедуре получения скелетных катализаторов (металлов Ренея) [32]. Однако специфический метод (СВС) получения интерметаллидных предшественников и процесс стабилизации катализаторов позволяют выделить их в отдельный класс. Типичные металлы Ренея — это высокодисперсные порошки с удельной поверхностью до 100 м²/г, поскольку печной синтез исходных интерметаллидов нацелен на их получение исключительно в высших формах, которые выщелачиваются полностью. Величины

удельной поверхности типичных образцов полученных нами катализаторов приведены в табл. 2. Более низкие значения удельной поверхности ($10\text{--}20\text{ м}^2/\text{г}$) объясняются неполным выщелачиванием и наличием в составе катализаторов остаточных низших интерметаллидов. Эти интерметаллиды фактически представляют собою каркас, поддерживающий рыхлую, сильно разупорядоченную и в значительной мере аморфную фазу активных металлов, осаждающуюся после разложения высших интерметаллидов. При этом почти полностью сохраняется исходный размер гранул с сформированной высокопористой структурой. Возможность получать катализаторы в гранулированной форме – очень важное преимущество предлагаемых катализаторов в отличие от металлов Ренея. Кроме того, металлы Ренея, как и полученные нами сразу после выщелачивания образцы, пирофорны на воздухе и должны храниться без доступа кислорода. Это свойство связано как с высокой дисперсностью металлической фазы, так и с наличием в ее составе адсорбированного водорода (в значительной мере диссоциативно хемосорбированного, что подтверждается случаями взрывного выделения водорода при нагреве образцов в инертной газовой среде [32]). Предложенный нами способ стабилизации катализаторов обработкой раствором пероксида водорода приводит к удалению водорода и формированию защитной оксидной пленки на поверхности металлической фазы. Стабилизация сопровождается разложением пероксида, т.е. получаемые образцы являются также активными катализаторами его разложения. По данным рентгеноспектрального микроанализа, на поверхности катализаторов после стабилизации наблюдается значительное содержание кислорода, иногда даже сверхстехиометрическое. Однако на рентгенограммах оксидные фазы, как и фазы низших интерметаллидов, определяются далеко не всегда и их состав зависит от состава катализатора. Вероятно, значительная доля кислорода содержится в хемосорбированном состоянии. Следует указать также на значительные сложности интерпретации спектров РФА, связанные с высоким уровнем шумов и уширением пиков, что отражает высокодефектный характер фаз активных металлов, осажденных на интерметаллидном каркасе. Нередки также случаи наложения пиков разных металлов.

После стабилизации катализаторы становятся устойчивыми к окислению и могут храниться на воздухе неограниченно долго. Более того, катализаторы на основе никеля с добавками Co, Mn, Se могут длительное время работать с высокой активностью в глубоком окислении CO и углеводородов при температурах до 450°C [19–23]. Заметим, что классические металлы Ренея используются исключительно в процессах гидрирования. На поверхности полученных образцов нами впервые была обнаружена наноструктура, которую мы

Таблица 2. Удельная поверхность полиметаллических катализаторов

Катализатор	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$
85Ni–10Co–5Mn	8.4
100Co	23.0
95Co–5Ce	18.5
90Co–5Ce–5Zr	23.0
80Mo–20Ni	14.3

вначале интерпретировали как имеющую волокнистую форму. В дальнейшем оказалось, что эта структура представляет собою плоские шестигранные размером $\sim 1\text{--}1.5\text{ мкм}$ и толщиной $< 100\text{ нм}$, ориентированные в основном перпендикулярно поверхности. По данным рентгеноспектрального микроанализа они содержали кислород и преимущественно марганец с добавками других металлов. Следует отметить, что диаметр и глубина проникновения электронного пятна анализатора в несколько раз больше максимальных размеров этих образований, поэтому результаты анализа могут в значительной мере относиться к составу подповерхностного слоя. При высоком разрешении удалось обнаружить тонкую структуру этих шестигранников. Оказалось, что они состоят из гранул диаметром $20\text{--}30\text{ нм}$, а ровные поверхность и грани сформированы из гранул $\leq 10\text{ нм}$. Пока неясно, образуется ли эта наноструктура на этапе выщелачивания или окончательно формируется в процессе стабилизации, т.к. оперировать с нестабилизированными образцами, как уже упоминалось, очень сложно.

Каталитические свойства полученных методом СВС полиметаллических катализаторов на основе кобальта с добавками промоторов (V, Zr, Ce, La) изучены в синтезе Фишера–Тропша. Конверсия CO составила $> 3\text{ мкмоль с}^{-1}\text{ г}_{\text{кат}}^{-1}$ при селективности образования углеводородов C_{5+} равной 94%. Показатель распределения Андерсона–Шульца–Флори $\alpha = 0.94$, что указывает на высокое содержание в катализате тяжелых углеводородов. Кроме того, важным преимуществом этих катализаторов является хорошая теплопроводность, что позволяет избежать локальных перегревов и, как следствие, подавить побочную реакцию метанирования.

Одним из наиболее активных и селективных среди изученных систем оказался катализатор 95Co–5Ce, спектр РФА которого приведен на рис. 2. Наряду с фазой металлического кобальта уверенно идентифицируются также его оксиды. Пики металлического церия или его оксида на фоне шума не видны. Отметим, что на рентгенограмме катализатора 100Co видны пики только металлического кобальта. Таким образом, добав-

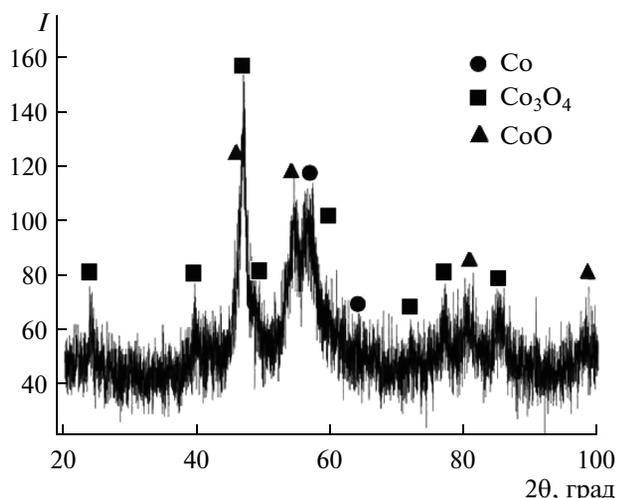


Рис. 2. Спектр РФА образца катализатора 95Co–5Ce.

ка всего 5 мас. % церия приводит к образованию в ходе синтеза оксидных кобальтовых фаз даже в объеме образца. При этом несколько уменьшается удельная поверхность (см. табл. 2). Еще одной интересной особенностью исследованных систем является присутствие на их поверхности наноструктур в форме шестигранников. На рис. 3 в качестве примера представлены микрофотографии поверхности этого катализатора и, для сравнения, образца 90Co–5Ce–5Zr. В обоих случаях эти образования включают кобальт и кислород с очень небольшими добавками остальных элементов, но тонкая структура шестигранников заметно отличается. Для образца 95Co–5Ce шестигранники очень тонкие (≤ 10 нм), субструктура выражается в форме четкого геометрического ри-

сунка, а ребра пластин второго образца, несколько более толстых и однородных, построены из гранул ~ 10 нм. Значения удельных поверхностей этих образцов отличаются не сильно (табл. 2). Наличие шестигранников как наноструктур верхнего уровня характерно для всех изученных катализаторов Фишера–Тропша, меняется лишь субструктура нижнего уровня в объеме или на поверхности этих пластин. Для катализатора 100Co, например, она представляет собой концентрические шестиугольники на поверхности, составленные из шестигранников размером 20–30 нм.

На некоторых образцах реакцию проводили без предварительной активации. Тем не менее, высокие показатели активности и селективности сохранились. В качестве примера рассмотрим основные результаты исследования образца 95Co–5Ce в таком режиме (табл. 3). Условия процесса: $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$, $P = 2$ МПа, $T = 210^\circ\text{C}$. Высокая активность в первые часы работы (конверсия $\text{CO} \sim 90\%$) сопровождалась низкой селективностью образования целевых высших углеводородов и высоким метанообразованием, а также образованием CO_2 . В ходе реакции конверсия CO снижалась, а селективность образования высших углеводородов возрастала. Это можно объяснить “разработкой” катализатора на начальном этапе, в ходе которой удаляется кислород из металл-оксидных наноструктур на его поверхности и формируются металлические центры, ответственные за гидрополимеризацию CO . В реакцию восстановления вовлекается монооксид углерода, что повышает его конверсию и выход CO_2 . На этот процесс в дальнейшем накладывается эффект заполнения пор катализатора жидкими в условиях опыта углеводородами, что затрудняет

Таблица 3. Синтез углеводородов из CO и H_2 на биметаллических катализаторах

Катализатор	Масса катализатора, г	t , ч	X_{CO} , %	Селективность, %		
				C_2H_6	C_5+	CO_2
95Co–5Ce*	1	5	63.7	52.5	36.0	6.3
		10	28.3	19.8	69.6	0.8
		15	22.7	17.3	61.8	1.1
95Co–5Ce	1	5	91.0	40.5	38.2	11.6
		10	38.5	18.5	60.1	1.7
		15	33.0	18.4	60.0	1.0
95Co–5Ce	2	5	89.6	21.1	60.9	8.8
		10	83.5	14.2	70.6	3.5
		15	86.3	13.3	69.7	3.7
		20	39.3	16.5	59.9	0.9
95Co–5La*	1	20	36.2	4.0	93.8	1.1

Примечание. Условия синтеза: расход синтез-газа 4 нл/(г ч), $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 2$, $P = 2$ МПа, $T = 210^\circ\text{C}$.

* Катализатор был активирован при $P = 0.1$ МПа, $T = 400^\circ\text{C}$, 1 ч.

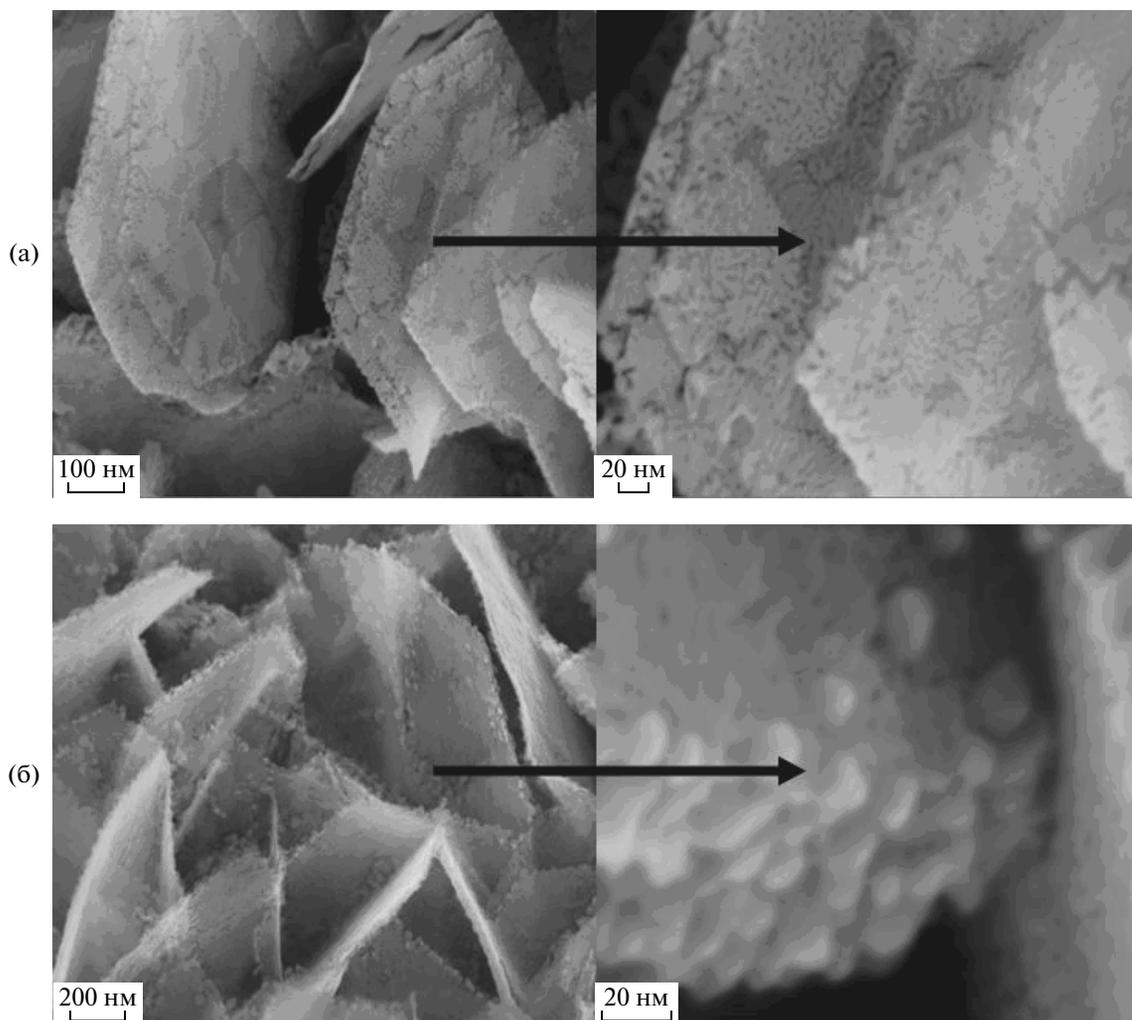


Рис. 3. Наноструктуры на поверхности катализаторов 95Co–5Ce (а) и 90Co–5Ce–5Zr (б) по данным СЭМ.

диффузию реагентов к поверхности катализатора и обратную диффузию легких углеводородов с поверхности. Тем самым создаются условия для их дальнейших превращений с ростом цепи и образованием тяжелых продуктов. Поскольку начальная активность неактивированного образца была высокой, для снижения конверсии увеличили объемную скорость газа. При этом начальная активность не уменьшилась, а побочные реакции усилились, и повышение селективности катализатора в ходе процесса (“разработка” катализатора) происходило медленнее. Для сравнения, на том же катализаторе, предварительно активированном в токе водорода, были получены результаты, близкие к показателям неактивированного образца (табл. 3). В качестве примера здесь же приведены результаты для наилучшего на данный момент по совокупности активности и селективности Co–La-катализатора при объемной скорости $2.5 \text{ нл г}^{-1}\text{ч}^{-1}$.

Из представленных данных следует, что активация катализатора протекает в реакционной сре-

де на начальном этапе и при сравнительно низкой температуре. В этих условиях типичные оксиды кобальта и промоторов не восстанавливаются. Легкость формирования металлических активных центров реакции и последующие высокие значения селективности образования высших углеводородов приводят к выводу, что тонкая структура поверхности в ходе реакции сохраняется. Для проверки устойчивости наноструктур к воздействию восстановительной среды в условиях реакции образец катализатора 95Co–5La был обработан в токе водорода при $T = 200^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и затем стабилизирован. Микрофотография его поверхности приведена на рис. 4. Можно констатировать, что существенной деградации наноструктур, по крайней мере высшего уровня, не наблюдается. Сохраняются даже самые тонкие, полупрозрачные в электронном луче шестигранники.

Полученные по описанной методике образцы катализаторов различного состава были испытаны в процессе гидродесульфирования нефтяных

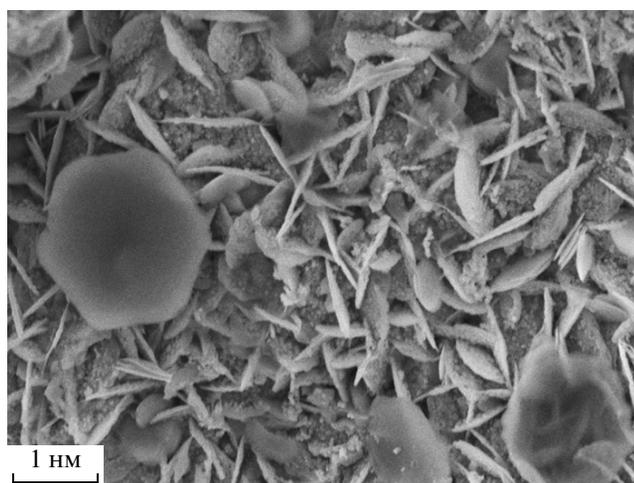


Рис. 4. Наноструктуры на поверхности катализатора 95Co–5La после обработки водородом при 200°C (1 ч) и последующей стабилизации по данным СЭМ.

фракций. Хорошие результаты показали никель-молибденовые образцы, в связи с чем их исследовали более подробно, в частности, катализатор 80Mo–20Ni. Интерметаллидные предшественники этого катализатора содержали довольно широкий набор различных фаз, в том числе смешанных никель-молибденовых интерметаллидов. После выщелачивания содержание остаточного алюминия было несколько выше обычных для наших систем величин (>15%). Тем не менее, удельная поверхность такого катализатора мало отличается от типичных значений (табл. 2). В спектре РФА этого образца (рис. 5) на фоне шумов кроме фаз основных металлов четко детектируется также фаза остаточного низшего интерметаллида (в данном случае MoNiAl). Вероятно, его концентрация в готовом катализаторе превышает обычные значения, что согласуется также с повышенным содержанием остаточного алюминия. Оксидные фазы в образце не выявлены. При исследовании поверхности катализатора на сканирующем электронном микроскопе обнаружена уже знакомая структура наноразмерных шестигранников (рис. 6). В данном случае они довольно сильно искажены, а степень их срастания выше обычной. На их поверхности также можно рассмотреть сложный геометрический рисунок из очень тонких отрезков.

Результаты испытаний катализаторов в гидродесульфировании прямогонной дизельной фракции приведены в табл. 4. Оптимальная температура для катализатора 80Mo–20Ni равна 350°C. Неактивированный образец продемонстрировал высокую активность, причем в ходе эксперимента она возрасала. Содержание остаточной серы снизилось до 31 м.д., что соответствует глубине очистки 99.7%. Высокая начальная активность и ее повышение с течением времени связаны, по-видимому, с быст-

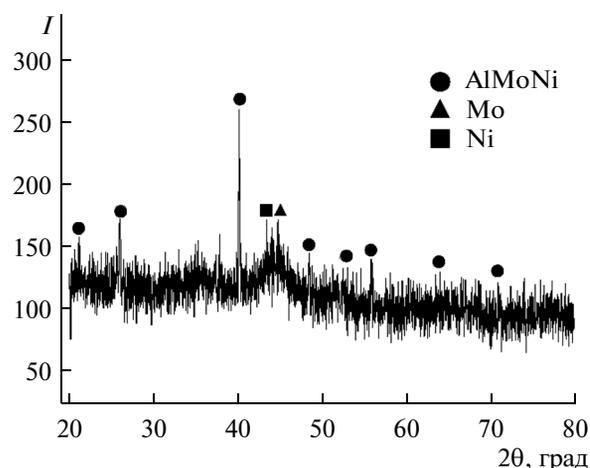


Рис. 5. Спектр РФА образца катализатора 80Mo–20Ni.

рым формированием активных центров, скорее всего сульфидной природы, под воздействием реакционной среды, и их дальнейшей последующей “разработкой”. Как и для катализаторов синтеза Фишера–Тропша, тонкая структура поверхности может облегчать и ускорять активацию катализатора даже в мягких условиях.

Таким образом, разработанный метод синтеза полиметаллических материалов из сложных многокомпонентных СВС-интерметаллидов представляется весьма перспективным для создания многофункциональных высокоактивных катализаторов, не содержащих благородных металлов. Метод отличается малостадийностью, энергоэффективностью, предусматривает использование в качестве сырья дешевых компонентов (оксидов металлов) и дает возможность получать катализаторы

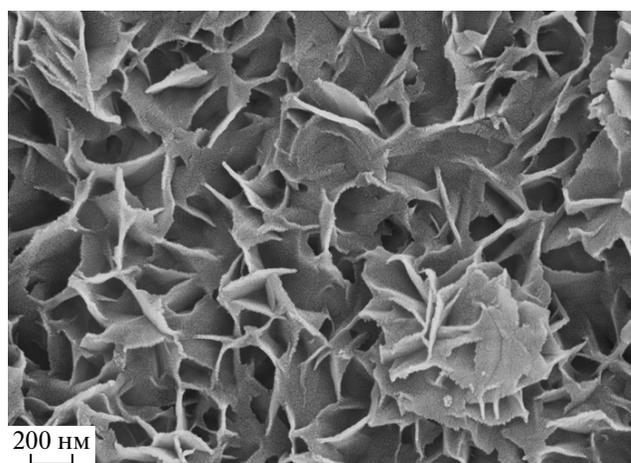


Рис. 6. Наноструктуры на поверхности катализатора 80Mo–20Ni по данным СЭМ.

Таблица 4. Гидродесульфирование прямогонной дизельной фракции

Катализатор	Продолжительность опыта, ч	Начальное содержание серы, м.д.	Содержание серы в катализате, м.д. при температуре опыта, °С			
			250	320	350	400
80Mo–20Ni	2	9900	8285	92	56	130
	6	9900	8745	68	31	307

заданного состава. Катализаторы на основе металлов группы железа с добавками различных промоторов хорошо зарекомендовали себя в процессах глубокого окисления, в синтезе Фишера–Тропша и гидродесульфировании. Особенность действия этих катализаторов в двух последних процессах заключается в том, что они быстро активируются в ходе реакции и не требуют предварительной подготовки. На поверхности изученных катализаторов формируется двухуровневая наноструктура, верхний уровень которой состоит из правильных шестигранников диаметром 1–2 мкм и толщиной >100 нм, а нижний уровень в зависимости от состава может представлять собой гранулы или шестигранники с размерами 20–30 нм, или тонкую геометрическую субструктуру с характерными размерами <10 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yamasaki Y., Matsuoka M., Anpo M.* // Catal. Lett. 2003. № 91. P. 111.
2. *Туркова Т.В., Довганюк В.Ф., Алешин А.И.* // Материалы КАТЭК-2007. Новосибирск: Институт катализа им. Г.К. Борескова, 2007. С. 42.
3. *Денисов С.П.* // Дис. ... канд. хим. наук. М: ИОНХ РАН, 2008.
4. *Ying F., So H.-K., Au Ch.-T., Lai S.-Y.* // Abstracts of the 14th International Congress on Catalysis. Seoul: Korean Institute of Chemical Engineering, 2008. P. 437.
5. *Jafari S., Mahabady Asilian H., Kazemian H.* // Catal. Lett. 2009. № 128. P. 57.
6. *Horvath D., Toth L., Guczi L.* // Catal. Lett. 2000. № 67. P. 117.
7. *Bauer J.C., Toops T.J., Oyola Y., Parks J.E. II, Dai S., Overbury S.H.* // Catal. Today. 2014. V. 231. P. 15.
8. *Ланидус А.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 12. С. 2681.
9. *Елисеев О.Л.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 6. С. 53.
10. *Schulz H.* // Appl. Catal. A. Gen. 1999. V. 186. P. 3.
11. *Steynberg A.P., Dry M.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2004. V. 152. P. 1.
12. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* // Chem. Rev. 2007. V. 107. P. 1692.
13. *Khodakov A.Y.* // Catal. Today. 2009. V. 144. P. 251.
14. *Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К.* // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 4. С. 41.
15. *Томина Н.Н.* Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. *Palmarium Acad. Publ.* 2008. 228 p.
16. *Пашигрева А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2009.
17. *Климов О.В., Федотов М.А., Пашигрева А.В., Будуква С.В., Кириченко Е.Н., Бухтиярова Г.А., Носков А.С.* // Кинетика и Катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 903.
18. *Климов О.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 1. С. 59.
19. *Борщ В.Н., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Андреев Д.Е., Санин В.Н., Юхвид В.И.* // Докл. АН. 2008. Т. 419. № 6. С. 775.
20. *Санин В.Н., Андреев Д.Е., Пугачева Е.В., Жук С.Я., Борщ В.Н., Юхвид В.И.* // Неорг. матер. 2009. Т. 45. № 7. С. 839.
21. *Pugacheva E.V., Borshch V.N., Zhuk S.Ya., Andreev D.E., Sanin V.N., Yukhvid V.I.* // Int. J. SHS. 2010. V. 19. № 1. P. 38.
22. *Пугачева Е.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ИСМАН, 2010.
23. Патент РФ № 2434678, 2011.
24. *Sanin V.N., Yukhvid V.I.* // J. Mater. Process. Manuf. Sci. 1998. V. 7. № 1. P. 115.
25. *Борщ В.Н., Елисеев О.Л., Жук С.Я., Казанцев Р.В., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И., Ланидус А.Л.* // Докл. АН. 2013. Т. 451. № 4. С. 410.
26. Патент РФ № 2455065, 2012.
27. *Колесников И.М., Винокуров Б.В., Кильянов М.Ю., Колесников С.И., Чеховская О.М., Ипполитова Л.А., Борщ В.Н.* // Нефть, газ и бизнес. 2011. № 10. С. 45.
28. *Merzhanov A.G., Yukhvid V.I.* // Proceedings of the First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis, Tokyo. 1990. P. 1.
29. *Yukhvid V.I., Sanin V.N., Merzhanov A.G.* // Processing by Centrifugation. Eds Regel L.L., Wilcox W.R. Amsterdam: Kluwer Academic, 2001. P. 185.
30. *Sanin V.N., Yukhvid V.I.* // J. Mater. Process. Manuf. Sci. 1998. V. 7. № 1. P. 115.
31. *Yukhvid V.I., Sanin V.N., Nersesyan M.D., Luss D.* // Int. J. SHS. 2002. V. 11. № 1. P. 65.
32. *Фасман А.Б., Сокольский Д.В.* Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука, 1968. 176 с.