

УДК 542.941.8:547.534.1:546.881

И.Я. Петров, О.В. Золотарев, А.Г. Бяков, Б.Г. Трясунов

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НЕНАНЕСЕННЫХ И НАНЕСЕННЫХ НА $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ОКСИДНЫХ НИКЕЛЬВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Основным методом получения стирола в промышленности является каталитическое дегидрирование этилбензола. Процесс ведут при температуре около 600°C в присутствии катализаторов на основе оксидов железа, используя для увеличения выхода целевого продукта разрежение или подачу острого пара; при этом выход стирола за проход обычно составляет не более 38-40% при селективности ~ 90- 95% [1-3]. Поиск более активных катализитических систем для данного процесса представляет собой важную научную и практическую задачу. Результаты экспериментов, проведенных в КузГТУ [4,5], и литературные данные [3] свидетельствуют о том, что высокую активность при дегидрировании этилзамещенных бензолов проявляют также нанесенные на оксид алюминия различные ванадийсодержащие композиции. При этом наиболее высокую активность показывают катализаторы на основе нанесенных на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> смешанных оксидов никеля и ванадия, в присутствии которых выход стирола за проход может превышать 60-70% при селективности более 90% [4-6]. Ненанесенные и нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> бинарные NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-системы хорошо известны как эффективные катализаторы селективного восстановления оксидов азота [7], парциального окисления спиртов [8] и окислительного дегидрирования углеводородов [9-11], но детальных исследований активности этих систем в реакциях неокислительного дегидрирования углеводородов практически не проводилось.

В настоящей работе импульсным методом изучено влияние химического состава [мольного отношения NiO/(NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)] и степени восстановления поверхности ряда ненанесенных и нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ванадийсодержащих катализаторов на их каталитические свойства при дегидрировании этилбензола, а также оценен вклад активных компонентов предложенного ранее [6] алюмованадийникельнатриевого катализатора в его дегидрирующую активность.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ненанесенные NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-образцы (обозначенные как NiV) с мольными отношениями NiO/(NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) от 0 до 1 готовились соосаждением из водных растворов соответствующих количеств NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O с последующей сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (500°C, 6 ч) полученных осадков на воздухе. Нанесенные на  $\gamma$ -

оксид алюминия NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-композиции (NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 11 масс.-%), промотированные 2 масс.% Na<sub>2</sub>O<sup>1</sup>, были получены методом последовательной пропитки промышленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-64; S = 200 м<sup>2</sup>/г) водными растворами NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с последующей сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) импрегнаторов на воздухе после нанесения каждого компонента; мольные отношения NiO/(NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) в данных образцах варьировались в пределах 0 до 1. Кроме того, для изучения эффектов восстановления и оценки вклада компонентов алюмованадийникельнатриевого катализатора и составляющих его бинарных и тройных подсистем в их дегидрирующую активность методом последовательной пропитки промышленного  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A-1; S = 245 м<sup>2</sup>/г) с последующими сушкой (120°C, 4 ч) и прокаливанием (600°C, 6 ч) импрегнаторов на воздухе после нанесения каждого компонента была синтезирована серия нанесенных катализаторы, характеристики которых представлены в табл. 1..

Эксперименты по восстановлению нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> композиций были выполнены при 620°C в микрореакторе (V ~ 1 см<sup>3</sup>) импульсной микрокаталитической установки на базе хроматографа ЛХМ-8МД [12] путем введения импульсов H<sub>2</sub> (щадительно очищенного от следов воды и кислорода) в поток гелия (25 см<sup>3</sup>/мин), проходящего через слой катализатора; степень восстановления образцов оценивалась гравиметрически по количеству образующейся H<sub>2</sub>O<sup>2</sup>. Способность катализаторов к восстановлению оценивалась по двум основным параметрам:

1) глубине восстановления (количеству кислорода, удаляемого в виде воды в результате полного восстановления поверхности образца,

<sup>1</sup> Промотирование оксидом натрия проводилось с целью подавления кислотных центров поверхности образцов, катализирующих нежелательные реакции крекинга,dealкилирования и коксообразования.

<sup>2</sup> Количество воды, выделяющейся в процессе водородной обработки, измерялось по привесу U-образной трубки, заполненной ангидроном (безводным перхлоратом магния) и установленной непосредственно после реактора микрокаталитической установки.

Таблица 1. Характеристики алюмованадийникельнатриевого катализатора и составляющих его бинарных и тройных подсистем

Катализатор	Химический состав (масс.%)				$S_{уд.}$ ( $m^2/g$ )	Фазовый состав
	$Al_2O_3$	$V_2O_5$	NiO	$Na_2O$		
Al	100	0	0	0	245	$\gamma-Al_2O_3$
AlNa	98	0	0	2	195	$\gamma-Al_2O_3$
AlNi	99	0	1	0	183	$\gamma-Al_2O_3$
AlNiNa	97	0	1	2	176	$\gamma-Al_2O_3$
AlNiNa-5	93	0	5	2	147	$\gamma-Al_2O_3$
AlV	90	10	0	0	224	$\gamma-Al_2O_3$
AlVNa	88	10	0	2	127	$\gamma-Al_2O_3$
AlVNi	89	10	1	0	203	$\gamma-Al_2O_3$
AlVNiNa-1	87	10	1	2	163	$\gamma-Al_2O_3$
AlVNiNa-5	83	10	5	2	138	$\gamma-Al_2O_3$

ммоль/1 г катализатора)<sup>3</sup>;

2) “скорости восстановления” (количеству импульсов  $H_2$ , требуемого для достижения 50%-ой степени восстановления).

Кроме того, ряд катализаторов был также восстановлен в проточном режиме путем предварительной обработки образцов в реакторе микрокатализитической установки в токе водорода (60 мл  $H_2$ /мин) при 600°C в течение 2 ч.

После водородной обработки катализаторов до определенной степени восстановления производилось измерение их каталитической активности в реакции дегидрирования этилбензола. Каталитическая активность всех трех серий образцов изучалась при одинаковых условиях:  $T = 620^\circ C$ ,  $P = 0.1$  МПа,  $t_c = 1$  с. Для разделения и анализа продуктов превращения этилбензола использовалась 6-метровая хроматографическая колонка с диаметром трубки из нержавеющей стали  $\sim 3$  мм, заполненная фракцией твердого носителя Динахром-Н (0,315-0,500 мм), пропитанного неподвижными фазами ПЭГА (9 масс.%) + ТРИС (1,6 масс. %); температура колонок – 120°C, детектора (катарометра) – 120°C, испарителя – 200°C; газоноситель – гелий (чистотой 99,99%); расход газоносителя – 60 мл/мин; объем вводимой пробы – 2 мкл; скорость диаграммной ленты – 240 мм/ч [13]. Среди основных продуктов реакции дегидрирования этилбензола, помимо стирола и водорода, были идентифицированы также легкие углеводороды (продукты крекинга), бензол, толуол и ксиолы. Дегидрирующая активность исследуемых катали-

заторов оценивалась по степени превращения этилбензола, выходу стирола и селективности по стиролу.

Коксовые отложения на катализаторах определялись весовым методом (методика БашНИИИП [14]), основанным на окислении навески закоксованного катализатора ( $\sim 1,0$  г) в токе кислорода при температуре прокалочной печи  $\sim 900^\circ C$  до  $CO_2$  и  $H_2O$  с последующим поглощением  $CO_2$  аскаритом, а  $H_2O$  – ангидроном.

Температурно-программированная термогравиметрия в токе  $H_2$  (100  $cm^3/min$ ) была использована для изучения процессов восстановления ненанесенных  $NiO-V_2O_5$  систем. Эксперименты проводили на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия). Навеска образца составляла  $\sim 740$ -760 мг; в качестве эталона сравнения использовали прокаленный при  $1200^\circ C$   $\alpha-Al_2O_3$ . После завершения процесса восстановления образцы охлаждали в токе водорода до комнатной температуры и затем определяли их фазовый состав. Рентгенофазовый анализ окисленных и восстановленных образцов катализаторов осуществлялся порошковым методом на дифрактометрах ДРОН-0,5 (“Научприбор”, Россия) и HZG-4,0 (Германия) с использованием отфильтрованного  $CuK_\alpha$ -излучения.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проведенных экспериментов представлены на рис. 1-5 и в табл. 2-4.

**Вклад активных компонентов алюмованадийникельнатриевого катализатора в реакцию дегидрирования этилбензола в стирол.** Вначале импульсным методом был изучен вклад отдельных компонентов  $Na_2O-NiO-V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора в его дегидрирующую активность. Результаты проведенных с этой целью экспериментов приведены на рис. 1 (a,b) и в табл. 2. Анализ этих данных позволяет сделать следующие выводы:

1. Дегидрирующая активность алюмованадийникелевых (AlVNi) и алюмованадийни-

<sup>3</sup> Катализатор считался полностью восстановленным в случае отсутствия привеса трубки с ангидроном после введения в систему дополнительных импульсов водорода. Как правило, 100 импульсов водорода было достаточно для достижения уровня полного восстановления образца. Катализаторы, подвергнутые предварительному восстановлению водородом в проточном режиме (60 мл  $H_2$ /мин) при  $600^\circ C$  в течение 2 ч, также рассматривались как полностью восстановленные образцы.

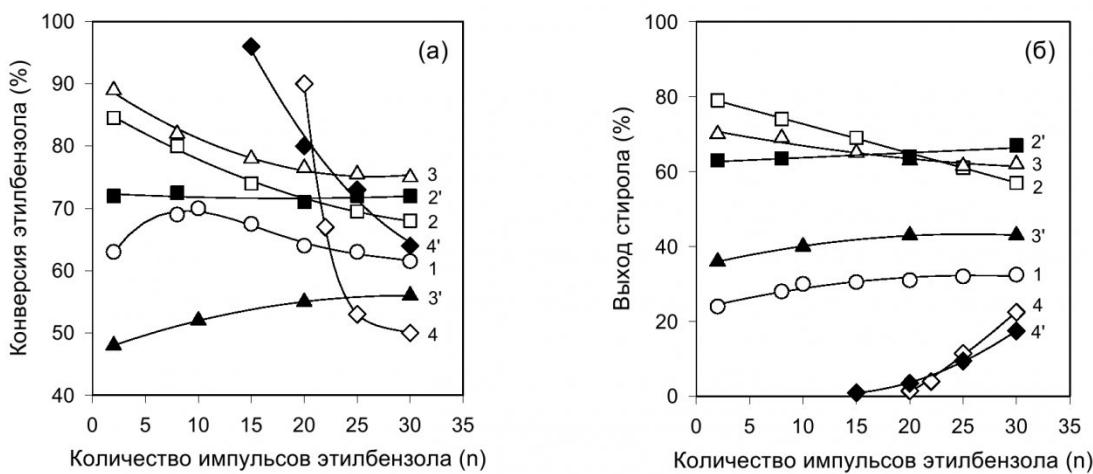


Рис. 1. Влияние степени углеводородной обработки катализаторов на их активность в реакции дегидрирования этилбензола: 1 - 10%  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  (AlV); 2 - 10%  $V_2O_5\text{-}2\%$   $Na_2O/\gamma-Al_2O_3$  (AlVN<sub>a</sub>); 3 - 10%  $V_2O_5\text{-}1\%$   $NiO\text{-}2\%$   $Na_2O/\gamma-Al_2O_3$  (AlVN<sub>i</sub>Na-1); 4 - 10%  $V_2O_5\text{-}5\%$   $NiO\text{-}2\%$   $Na_2O/\gamma-Al_2O_3$  (AlVN<sub>i</sub>Na-5); 1-4 – образцы, прокаленные на воздухе ( $600^{\circ}C$ , 6 ч); 2'-4' – образцы, восстановленные в токе водорода (60 мл  $H_2$ /мин,  $600^{\circ}C$ , 2 ч).

кельнатриевых (AlVN<sub>i</sub>Na) композиций, как и не-нанесенных  $NiO\text{-}V_2O_5$ -систем, обусловлена в основном ионами ванадия; выходы стирола на алюмникелевых системах и на исходном носителе с добавками и без добавок  $Na_2O$  были незначительны (как правило, менее 15-20 мол.%). В процессе углеводородной обработки алюмованадиевого (AlV) катализатора конверсия этилбензола на нем сначала повышается, а после 10-и импульсов падает (рис. 1а, кривая 1), тогда как выход стирола при этом сохраняется практически постоянным

(рис. 1б, кривая 1). Введение оксида натрия в алюмованадиевый катализатор (AlVN<sub>a</sub>-образец) значительно повышает его дегидрирующую активность и снижает его коксообразующие свойства (табл. 2); однако характер изменения активности промотированного натрием катализатора от числа импульсов этилбензола имеет уже другой вид: конверсия этилбензола и выход стирола непрерывно снижаются в процессе углеводородной обработки катализатора (рис. 1, а, б, кривые 2 и 2'). Предварительное восстановление AlV- и AlVN<sub>a</sub>-

Таблица 2. Каталитические свойства окисленных и восстановленных нанесенных на  $\gamma-Al_2O_3$  ванадийсодержащих катализаторов в реакции дегидрирования этилбензола

Катализатор	$S_{BET}$ , м <sup>2</sup> /г	Каталитические свойства образцов после 30-го импульса*, мол.%			Содержание кокса **, масс.%
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	
Окисленные образцы					
Al	245	21,7	15,8	73	1,09
AlNa	195	2,9	2,2	76	0,00
AlNi	183	23,8	18,6	78	0,74
AlNiNa	176	11,8	11,6	98	0,10
AlNiNa-5	147	22,8	21,2	93	0,49
AlV	224	62,8	43,4	69	4,52
AlVN <sub>i</sub>	203	70,0	41,7	60	5,53
AlVN <sub>a</sub>	127	63,7	59,8	94	0,57
AlVN <sub>i</sub> Na-1	163	74,2	66,4	90	0,92
AlVN <sub>i</sub> Na-5	138	47,2	29,3	62	4,96
Восстановленные образцы***					
AlV	224	61,7	48,2	78	4,03
AlVN <sub>a</sub>	127	73,1	68,9	94	0,22
AlVN <sub>i</sub> Na-1	163	51,3	45,3	88	1,25
AlVN <sub>i</sub> Na-5	138	63,7	19,1	30	7,61

\*  $\alpha$  – конверсия этилбензола;  $\beta$  – выход стирола;  $\gamma$  – селективность по стиролу.

\*\* Количество кокса после 30 импульсов этилбензола.

\*\*\* Образцы предварительно восстановлены в токе водорода (60 мл  $H_2$ /мин) при  $600^{\circ}C$  в течение 2 ч.

систем водородом обеспечивает стационарный уровень их дегидрирующей активности и одновременно с этим значительно снижается степень их закоксованности (табл. 2).

2. Введение небольших количеств NiO (1 масс.%) в алюмованадиевую систему (образец AlVNi-1) приводит к некоторому увеличению общей конверсии этилбензола (с 62,8 до 70%), но при этом дегидрирующая активность катализатора не повышается; напротив, заметно ухудшается его селективность (она снижается с 69 до 60%), по-видимому, за счет усиления коксообразующих свойств (табл. 2). Однако промотирование AlV-катализатора 1 масс.% NiO и 2 масс.% Na<sub>2</sub>O (образец AlVNiNa-1) приводит к существенному росту выхода стирола, по сравнению с AlVNa образцом (соответственно 66,4 и 59,8%), при довольно близких значениях селективности по целевому продукту (94 и 90%, соответственно). Предварительная водородная обработка катализатора AlVNiNa-1, в отличие от AlVNa образца, приводит к ухудшению его дегидрирующих свойств: конверсия этилбензола и выход стирола заметно падают при сохранении селективности практически на прежнем уровне.

Из табл. 2 следует, что промотирующие эффекты натрия и никеля в реакции дегидрирования этилбензола полярно противоположны:

- промотирующее действие натрия на дегидрирующие свойства алюмованадиевого катализатора заключается в повышении селективности процесса дегидрирования (главным образом, за счет подавления побочных процессов крекинга, деалкилирования и коксообразования) при незначительном увеличении степени превращения этилбензола (катализаторы AlV и AlVNa);
- промотирующее действие никеля, напротив, связано с увеличением степени превращения этилбензола при снижении селективности процесса по стиролу (катализаторы AlV и AlVNi).

Однако при совместном введении в состав алюмованадиевого катализатора (10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-

Таблица 3. Влияние химического (мольного отношения NiO/(NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)) и фазового составов нанесенных NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-катализаторов на их каталитические свойства при дегидрировании этилбензола

№ п/п	Мольное отношение NiO/(NiO+V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	S <sub>уд.</sub> (м <sup>2</sup> /г)	Фазовый состав <sup>a</sup>	Дегидрирующая активность <sup>b</sup> (мол.%)		
				α	β	γ
1.	0,00	0,4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	36,5	35,8	98,1
2.	0,10	3,1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40,7	39,5	97,0
3.	0,20	3,3	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53,0	37,2	70,1
4.	0,30	3,4	Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	96,2	2,2	2,3
5.	0,50	8,3	Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	100	0	0
6.	0,75	14,2	NiO; Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100	0	0
7.	0,90	12,9	NiO	100	0	0
8.	1,00	7,1	NiO	100	0	0

<sup>a</sup> Фазы расположены в порядке уменьшения интенсивности их наиболее сильных рефлексов.

<sup>b</sup> Дегидрирующая активность после 30-го импульса этилбензола.

Обозначения: α – конверсия этилбензола; β – выход стирола; γ – селективность по стиролу.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) небольших количеств никеля (~ 1 масс.% NiO) и натрия (~ 2 масс.% Na<sub>2</sub>O) отрицательные воздействия каждой из этих добавок на реакцию дегидрирования этилбензола взаимно нейтрализуются, и наблюдается своего рода синергетический эффект, проявляющийся в заметном повышении, как конверсии этилбензола, так и селективности процесса дегидрирования в целом по сравнению с алюмованадиевым образцом (см. табл. 2, AlVNiNa-катализатор).

Рассматривая динамику изменения степени превращения этилбензола в процессе углеводородной обработки AlV-катализатора (рис. 1), можно заметить, что в начальный период реакции (до ~ 10-го импульса) наблюдается увеличение конверсии этилбензола с ростом числа импульсов углеводородного сырья (рис. 1a, кривая 1) при приблизительном постоянстве значений выхода стирола (рис. 1b, кривая 1). В дальнейшем, после 10-15 импульсов, конверсия этилбензола постепенно снижается, но выход стирола практически не изменяется (т.е. постепенно возрастает селективность реакции дегидрирования).

**Влияние химического и фазового состава нанесенных и нанесенных никельванадиевых катализаторов на их дегидрирующую активность.** Для выяснения природы дегидрирующей активности никельванадиевых систем нами были изучены фазовый состав и каталитические свойства нанесенных и нанесенных на γ-оксид алюминия NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-катализаторов с различными мольными отношениями NiO/(NiO+V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Результаты этих экспериментов приведены в табл. 3 и на рис.2. Фазовый состав бинарных NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-образцов включает следующие объемные фазы: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (≤ 60 мол.% NiO), NiO (≥ 75 мол.% NiO), мета- и пированадаты никеля (II) (~ 30-75 мол.% NiO) (табл. 3).

В нанесенных на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах после прокаливания на воздухе, согласно данным рентгенофазового анализа, присутствуют в основном рентгеноаморфные соединения ванадия и/или ни-

келя (на рентгенограммах этих образцов наблюдались только линии фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Однако при мольных отношениях  $\text{NiO}/(\text{NiO}+\text{V}_2\text{O}_5) \geq 0.67$  в нанесенных образцах дополнительно регистрировались также слабые линии от объемных фаз  $\text{Ni}_2\text{Al}_2\text{O}_4$  и, возможно,  $\text{NiO}$  ( $d/n \sim 1.40-1.41$ ).

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что  $\text{NiO}\text{-V}_2\text{O}_5$ -образцы, содержащие  $\leq 20$  мол.%  $\text{NiO}$ , обладают повышенной дегидрирующей активностью при превращениях этилбензола, что резко отличает их от остальных бинарных никельванадиевых катализаторов, на которых протекают в основном реакции крекинга и деалкилирования этилбензола. Сопоставление показателей каталитических экспериментов с данными рентгенофазового анализа позволяет сделать вывод о том, что образующиеся при содержаниях  $\text{NiO} > 20$  мол.% фазы ванадатов никеля и  $\text{NiO}$  не обладают измеримой дегидрирующей активностью в выбранных условиях проведения реакции (табл. 3). Это означает, что дегидрирующая активность ненанесенных  $\text{NiO}\text{-V}_2\text{O}_5$ -катализаторов обусловлена преимущественно оксидами ванадия. Несмотря на то, что в никельванадиевых образцах, содержащих  $\leq 20$  мол.%  $\text{NiO}$ , никаких новых фаз или твердых растворов обнаружено не было (проблажала фаза  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), изменения в ИК-спектрах этих катализаторов и повышение их дисперсности

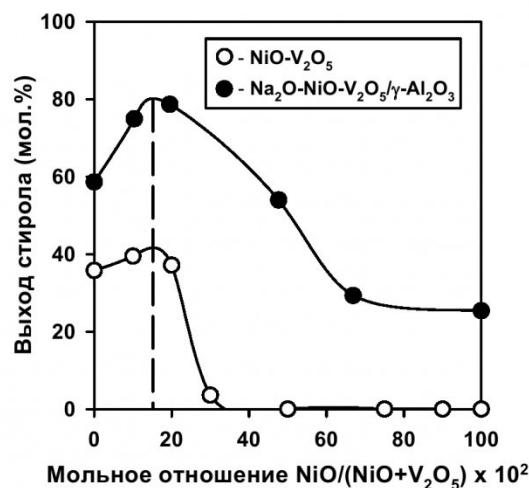


Рис. 2. Влияние мольного отношения  $\text{NiO}/(\text{NiO} + \text{V}_2\text{O}_5)$  на активность ненанесенных и нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  бинарных  $\text{NiO}\text{-V}_2\text{O}_5$ -композиций в реакции дегидрирования этилбензола.

(увеличение удельной поверхности), как было отмечено нами ранее [15], тем не менее, указывают на наличие взаимодействия между  $\text{NiO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$

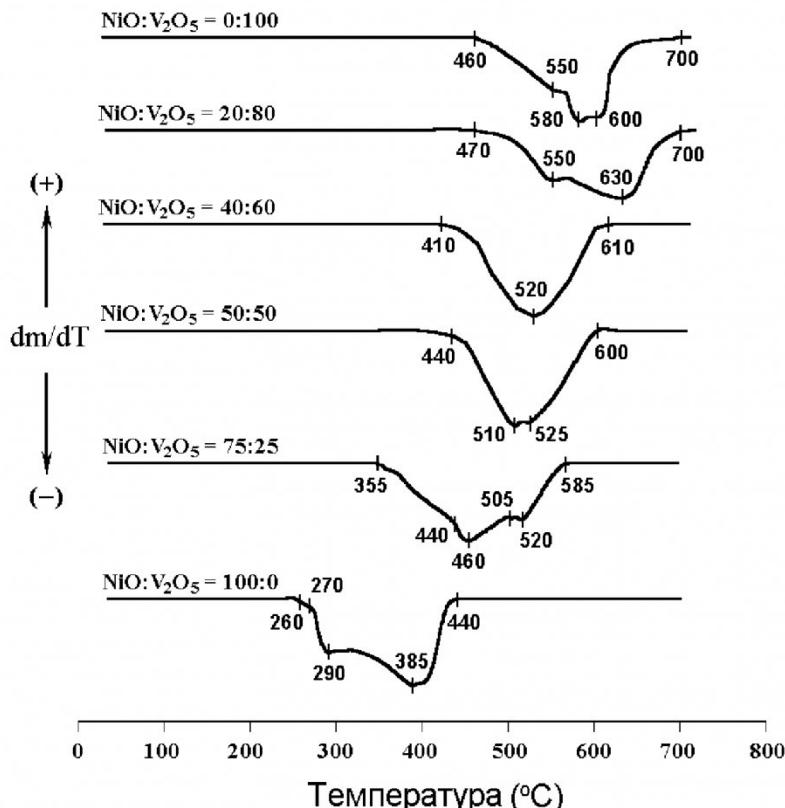


Рис. 3. Кривые ДТГ бинарных  $\text{NiO}\text{-V}_2\text{O}_5$ -катализаторов, восстановленных при температурно-программированном нагреве ( $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) в токе водорода ( $\sim 100$  мл  $\text{H}_2/\text{мин}$ ).

даже в этой области составов. Подобное взаимодействие может заключаться как во внедрении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в структуру поверхностных слоев кристаллов  $\text{V}_2\text{O}_5$ , так и в наличии поверхностного электронообменного контакта между  $\text{V}_2\text{O}_5$  и покрывающими его высокодисперсными соединениями никеля (II) [15].

Активность алюменикельванадиевых образцов с различными мольными отношениями нанесенных компонентов, но одинаковым суммарным количеством нанесенных оксидов ( $\text{NiO}+\text{V}_2\text{O}_5 = 11$  масс.%), с ростом содержания никеля изменялась аналогично тому, как это имело место в случае ненанесенных  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образцов (рис. 2). Иными словами, каталитическая активность нанесенных  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -систем в реакции дегидрирования этилбензола также связана главным образом с оксиднованадиевыми структурами (т.е., с ионами ванадия). Единственное отличие нанесенных систем от ненанесенных – это то, что алюменикельванадиевые образцы с высоким содержанием никеля (включая образец с  $\text{NiO}/(\text{NiO}+\text{V}_2\text{O}_5) = 1,00$ ) все же обладали некоторой, хотя и не очень высокой дегидрирующей активностью.

Причем как ненанесенные, так и нанесенные катализаторы на основе  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -композиций, максимальную активность проявляли при мольных отношениях  $\text{NiO}/(\text{NiO}+\text{V}_2\text{O}_5) \sim 0,15$  (рис. 2). Такое совпадение максимумов активности представляется не случайным, что, очевидно, связано с одинаковой природой активных центров дегидрирования в ненанесенных и нанесенных катализаторах.

**Восстановляемость ненанесенных и нанесенных никельванадиевых катализаторов и ее связь с их дегидрирующими свойствами.** Увеличение степени превращения этилбензола на начальных стадиях реакции (рис. 1, кривые 1 и 3) можно объяснить протеканием процесса восстановления поверхностных ионов  $\text{V}^{5+}$  до ионов  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{V}^{3+}$ , которые, как известно [16-22], обладают сравнительно высокой активностью в реакциях дегидрирования углеводородов. Восстановлению катализаторов способствует среда реакции дегидрирования (присутствие углеводородов и водорода). Постепенное снижение конверсии этилбензола при высоких степенях углеводородной обработки AV катализатора, с одной стороны, объясняется интенсивным коксообразованием и блокированием активных центров катализатора накапливающимися углеродистыми отложениями, поскольку данные табл. 2 указывают на высокую коксообразующую активность алюмованадиевого катализатора (4,52 масс.% кокса после 30-го импульса). Другой причиной ухудшения каталитических свойств может быть глубокое восстановление поверхности катализатора, если допустить, что сильно восстановленные формы ионов ванадия обладают более низкой дегидрирующей активностью. По-видимому, способность ионов ванадия и

никеля восстанавливаться на поверхности нанесенных катализаторов до более низких состояний окисления является существенным для понимания процесса дегидрирования в целом.

Поэтому, помимо изучения вклада компонентов в формировании дегидрирующих свойств  $\text{AlVNiNa}$ -катализатора, в настоящей работе проводилось также исследование восстановляемости систем, составляющих данный катализатор и влияние степени восстановления на их дегидрирующую активность. В частности, были изучены восстановляемость  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -катализаторов в токе водорода в температурно-программированном режиме и роль взаимодействий между оксидами никеля и ванадия в процессе восстановления никельванадиевых систем.

Результаты этих экспериментов представлены в табл. 4 и на рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа восстановленных в температурно-программированном режиме бинарных  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образцов показали присутствие лишь двух фаз:  $\alpha-\text{V}_2\text{O}_3$  и металлического никеля ( $\text{Ni}^0$ ) (табл. 4). Образование металлического никеля в ходе восстановления ненанесенных никельванадиевых образцов ранее было отмечено также в работе Поспышила [23].

Дифракционные линии металлического Ni фиксировались также и в восстановленных  $\text{Na}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторах с высоким содержанием  $\text{NiO}$  (> 5 масс.%). Было найдено, что, как в случае нанесенных, так и ненанесенных катализаторов, соединения никеля тормозят восстановление  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Так, для бинарных  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образцов с относительно низкими содержаниями  $\text{NiO}$  ( $\leq 20$  мол.%), температуры начала восстановления катализаторов возрастают с 460 (для чистого  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) до 470-475°C (20 мол.%  $\text{NiO}$ ). С дальнейшим повышением концентрации  $\text{NiO}$  (> 20 мол.%), температуры начала восстановления заметно снижались, но средняя степень окисления ионов ванадия в полностью восстановленных  $\text{NiO}-\text{V}_2\text{O}_5$ -образцах увеличивалась с ростом содержания  $\text{NiO}$ .

Чистый  $\text{V}_2\text{O}_5$  начинает восстанавливаться при ~ 460°C. Процесс его восстановления включает несколько стадий с основными максимумами при ~ 540 и 590°C (рис. 3). Расчеты потери массы показывают, что в интервале 460-550°C  $\text{V}_2\text{O}_5$  восстанавливается до  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , в интервале 550-615°C – до  $\text{V}_3\text{O}_5$ , а в интервале 615-685°C – до  $\text{V}_2\text{O}_3$ . При малых содержаниях оксида никеля ( $\leq 20$  мол.%  $\text{NiO}$ ) температура начала восстановления  $\text{V}_2\text{O}_5$  несколько повышается, а при более высоких содержаниях  $\text{NiO}$  – заметно падает (табл. 4). Иными словами, при относительно небольших концентрациях  $\text{NiO}$  отмечается некоторое торможение процесса восстановления ионов ванадия.

Восстановление  $\text{NiO}$  протекает в две стадии в интервале 270-430°C с максимумами при 290 и 385°C (рис. 3 и табл. 4). Расчеты показывают, что

составу продукта первой стадии восстановления NiO условно может быть приписана формула  $\text{Ni}_4\text{O}_3$  ( $2\text{NiO} \cdot \text{Ni}_2\text{O}$ ), тогда как продукт второй стадии восстановления NiO представляет собой металлический никель. Образование металлического никеля, как следует из табл. 4, происходит при восстановлении фаз ванадатов никеля и  $\text{NiO}$ . Частицы металлического никеля, как известно [2,24], очень сильно ускоряют процессы крекинга и коксообразования углеводородов, что, очевидно, и приводит к низкой активности  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ -образцов, обогащенных никелем, при дегидрировании этилбензола (табл. 3).

Данные рентгенофазового анализа указывают на то, что в полностью восстановленных ненанесенных никельванадиевых образцах с высоким и умеренным содержанием никеля ионы никеля восстанавливаются до металла. Если допустить, что до металлического состояния ионы никеля восстанавливаются и в образцах с низкими значениями отношений  $\text{NiO}/(\text{NiO} + \text{V}_2\text{O}_5)$ , то по потере массы на термогравиметрических кривых в токе водорода можно рассчитать среднюю степень восстановления ионов ванадия в  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ -катализаторах [23]. Анализ рассчитанных значений степеней окисления ванадия показывает (табл. 4), что в выбранных условиях эксперимента ионы  $\text{V}^{5+}$  восстанавливаются в среднем до состояния окисления  $3+$ . Это хорошо коррелирует с данными фазового анализа восстановленных  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$ -образцов, согласно которым, ионы ванадия присутствуют преимущественно в составе фазы  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$  (табл. 4). При этом с ростом содержания никеля отмечается тенденция к снижению глубины

восстановления ванадия, что следует из некоторого повышения средней степени окисления ионов ванадия с увеличением концентрации никеля. Можно предположить, что в восстановленных  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$  образцах, обогащенных никелем, реакционные центры оксидов ванадия блокированы частицами  $\text{Ni}^\circ$ , что затрудняет к ним транспорт водорода и препятствует их более полному восстановлению.

Результаты экспериментов по импульльному восстановлению водородом нанесенных ванадий-содержащих образцов катализаторов приведены на рис. 4. Как видно из этого рисунка, с увеличением количества импульсов  $\text{H}_2$  степень восстановления алюмованадиевого катализатора (AV) постепенно возрастает с выходом на стационарный режим после ввода  $\sim 100$  импульсов водорода. При введении  $\text{Na}_2\text{O}$  в алюмованадиевую систему (образец AlVNa) скорость и глубина ее восстановления увеличиваются, что может быть объяснено понижением энергии активации реакции восстановления за счет стабилизации ионов ванадия кристаллическим полем в энергетически более выгодной плоскопирамидальной ванадильной координации. Подобный эффект наблюдался ранее при восстановлении ванадийсиликатных катализаторов, промотированных натрием ( $\text{V} : \text{Na} = 2:1$ ), авторами работы [25], которые показали, что в промотированных натрием образцах большинство ионов ионов ванадия переходят из тетраэдрической в плоскопирамидальную координацию, и в атмосфере CO при  $300^\circ\text{C}$  они восстанавливаются в 3-4 раза быстрее, чем непромотированные. В специальных опытах нами было установлено, что

Таблица 4. Влияние восстановления на фазовый состав ненанесенных  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$  катализаторов

Мольное отношение $\text{NiO}/(\text{NiO} +$ $\text{V}_2\text{O}_5)$	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$	Фазовый состав исследуемых катализаторов <sup>a</sup>		$T_o^d$ , $^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}^e$ , $^\circ\text{C}$	$X_{\text{cp.}}^f$ ( $\text{V}_2\text{O}_x$ )
		Окисленные <sup>b</sup>	Восстановленные <sup>c</sup>			
0,00	0,4	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$	460	540; 590	2,90
0,10	3,1	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$	470	550; 590	3,02
0,20	3,3	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_3$	480	550; 630	3,05
0,40	4,2	$\text{Ni}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\alpha\text{-V}_2\text{O}_3; \text{Ni}^\circ$	430	520	3,08
0,50	8,3	$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7; \text{Ni}(\text{VO}_3)_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Ni}^\circ; \alpha\text{-V}_2\text{O}_3$	420	525	3,08
0,60	9,1	$\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Ni}^\circ; \alpha\text{-V}_2\text{O}_3$	380	485; 535	3,13
0,75	14,2	$\text{NiO}; \text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$	$\text{Ni}^\circ$	380	460; 520	3,09
0,90	12,9	NiO	не опр.	не опр.	не опр.	не опр.
1,00	7,1	NiO	$\text{Ni}^\circ$	270	290; 385	–

<sup>a</sup> Фазы расположены в порядке уменьшения интенсивности их наиболее сильных рефлексов.

<sup>b</sup> Катализаторы получены соосаждением из водных растворов  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  с последующими сушкой ( $120^\circ\text{C}$ , 4 ч) и прокаливанием на воздухе ( $500^\circ\text{C}$ , 6 ч).

<sup>c</sup> Фазовый состав катализаторов после их температурно-программированного восстановления в токе водорода ( $10^\circ\text{C}/\text{мин}, 100 \text{ мл H}_2/\text{мин}$ ) до  $\sim 700^\circ\text{C}$ .

<sup>d</sup> Температура начала восстановления  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$  образцов;

<sup>e</sup> Температуры максимумов пиков температурно-программированного восстановления образцов;

<sup>f</sup> Средняя степень окисления ванадия в восстановленных никельванадиевых образцах (при допущении, что средняя степень окисления никеля в этих образцах равна 0).

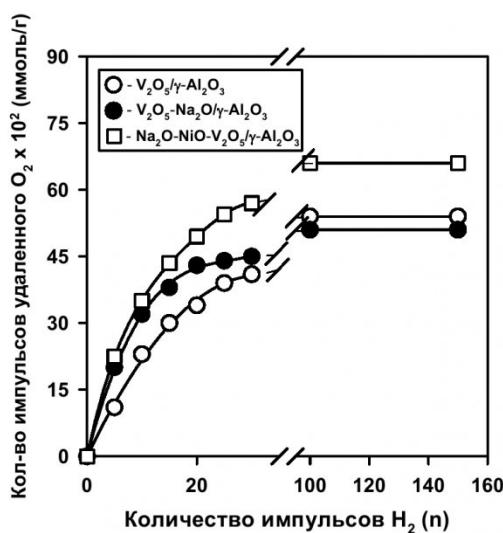


Рис. 4. Влияние количества импульсов водорода на степень восстановления нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  ванадийсодержащих катализаторов.



Рис. 5. Влияние степени восстановления нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  ванадийсодержащих катализаторов на их активность при дегидрировании этилбензола.

алюмоникелевые и алюмоникельнатриевые системы, содержащие 1 масс.% NiO (AlNi-1 и AlNiNa-1), а также исходный носитель с добавкой и без добавки Na<sub>2</sub>O (Al и AlNa), при выбранных условиях водородной обработки восстановлению не подвергаются. Это означает, что удаление воды с поверхности нанесенных ванадийсодержащих образцов в ходе их водородной обработки связано только с процессами восстановления ионов V<sup>5+</sup> до более низковалентных состояний.

При одновременном введении в алюмованадиевую систему Na<sub>2</sub>O и NiO (образец AlVNiNa) скорость восстановления возрастает, но конечная глубина восстановления становится ниже, чем в исходном AlV образце (рис. 4). Таким образом, по глубине восстановления нанесенные ванадийсодержащие катализаторы располагаются в ряд:



Однако скорость восстановления этих образцов снижается в следующей последовательности (рис. 4):



Сопоставляя данные по восстановлению исследуемых катализаторов с результатами их катализитической активности, можно предположить, что сравнительно низкая эффективность AlV катализатора в реакции дегидрирования этилбензола может быть объяснена недостаточно высокой скоростью его восстановления (что обеспечивает относительно длительный период его разработки) и сравнительно высокой кислотностью его поверхности (чем обусловлена его достаточно высокая коксообразующая способность).

Введение Na<sub>2</sub>O в состав AlV катализатора позволяет снизить его кислотность и повысить вос-

становливаемость, что значительно улучшает его дегидрирующие свойства. Введение NiO в состав AlVNa катализатора способствует увеличению скорости восстановления ионов ванадия (рис. 4), но одновременно может тормозить процессы их восстановления до низких степеней окисления, т.е. стабилизировать оптимальную для реакции дегидрирования степень окисления ионов ванадия. Это должно обеспечивать высокий уровень конверсии этилбензола и довольно высокую селективность катализатора по стиролу. С целью проверки данного предположения нами были проведены эксперименты по влиянию степени окисления ионов ванадия на их дегидрирующую активность. Учитывая тот факт, что ионы Ni<sup>2+</sup> в катализаторе 2%Na<sub>2</sub>O-1%NiO-10%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не восстанавливаются водородом при выбранных условиях восстановительной обработки, нами были рассчитаны средние степени окисления ионов ванадия в предварительно восстановленных в импульсном режиме ванадийсодержащих катализаторах, нанесенных на γ-оксид алюминия, и измерена катализитической активности указанных образцов в реакции дегидрирования этилбензола.

Полученные зависимости (рис. 5) свидетельствуют о том, что на начальных стадиях реакции дегидрирующая активность ванадийсодержащих катализаторов (выходы стирола) растет с увеличением степени их восстановления. Максимальные значения дегидрирующей активности наблюдались при степенях восстановления катализаторов, соответствующих образованию ионов V<sup>4+</sup>; при дальнейшем повышении степени восстановления ванадия дегидрирующая активность ванадийсодержащих катализаторов снижалась, особенно в

случае промотированных натрием нанесенных оксиднованадиевых систем (рис. 5). Можно предположить, что в процессе углеводородной обработки происходит постепенное восстановление образцов катализаторов и выход на стационарный режим работы, которому соответствует определенная степень восстановления катализатора. Наличие связи между степенью восстановленности поверхности катализаторов и их дегидрирующей активностью (выходом стирола) подтверждается результатами, представленными на рис. 5.

Вышеописанные результаты достаточно хорошо согласуются с современными представлениями о природе дегидрирующей активности в нанесенных ванадийсодержащих системах. Известно [16-22], что реакции дегидрирования изобутана и *n*-бутана на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах до соответствующих бутенов и водорода катализируются восстановленными формами оксида ванадия, т.е. либо ионами V<sup>4+</sup>, либо V<sup>3+</sup> (либо обоими ионами одновременно). Причем ионы V<sup>4+</sup> обладают, по-видимому, более высокой дегидрирующей активностью [16-21]. С учетом вышеизложенного, можно предположить, что на начальных стадиях реакции дегидрирования этилбензола протекают процессы накопления восстановленных ионов ванадия (в первую очередь, ионов V<sup>4+</sup>). Это при-

водит к быстрому росту дегидрирующей активности ванадийсодержащих катализаторов, которая достигает максимума, когда большинство ионов ванадия находится в наиболее активном состоянии окисления – 4+. С увеличением глубины восстановления растет доля ионов ванадия с более низкими степенями окисления (главным образом, 3+, хотя, возможно, частично и 2+). Эти ионы обладают меньшей активностью в реакции дегидрирования этилбензола, но они более стабильны при выбранных условиях проведения реакции. Поэтому достаточно стабильный (хотя и пониженный, по сравнению с начальными стадиями реакции) уровень активности ванадийсодержащих систем в условиях длительных экспериментов обусловлен превалированием на их поверхности ионов V<sup>3+</sup>.

Небольшие добавки Na<sub>2</sub>O и NiO к V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-содержащим композициям способствуют ускорению восстановления ионов V<sup>5+</sup> до ионов V<sup>4+</sup>, но тормозят их восстановление до более глубоких степеней окисления ванадия, что приводит к лучшей стабилизации ионов ванадия в наиболее активном для дегидрирования состоянии (~ 4+). Это, по-видимому, и обеспечивает исключительно высокую эффективность алюмованадийникельнатриевых систем в реакции дегидрирования этилбензола в стирол.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.З., Харлампович Г.Д. Производство и использование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1980. 336 с.
2. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. 387 с.
3. Каталитические свойства веществ. Т. 7. (под ред. В.А. Ройтера). Киев: Наукова Думка, 1977. 360 с.
4. Золотарев О.В., Петров И.Я., Трясунов Б.Г., Эльберт Э.И. Получение мезитилена и псевдокумола из ароматических C<sub>9</sub>-фракций различного происхождения // Кокс и химия. 1987. № 8. С. 33-35.
5. Petrov I.Y., Zolotaryov O.V., Tryasunov B.G. Dehydrotreatment of Coal-Derived C<sub>9</sub>-Aromatics to Obtain Mesitylene // Prospects for Coal Science in the XXIst Century (Coal Science'99): Proc. 10th Int. Conf. on Coal Sciences, Taiyuan, Shanxi, People's Republic of China, September 12-17, 1999 (B.Q. Li and Z.Y. Liu, Eds.). Taiyuan: Shanxi Science & Technology Press, 1999. V. 2, P. 985-988.
6. А.С. 1398162 СССР (1988). Катализатор для дегидрирования этилтолуолов / О.В. Золотарев, В.Н. Допшак, И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов, Э.И. Эльберт (СССР). – № 4072556/31-04; Заявлено 05.05.86 г.; Зарегистрировано в Госреестре СССР 22.01.88 г.
7. Vuurman M.A., Stukens D.J., Oskam A., Deo G., Wachs I.E. Combined Raman and IR Study of MO<sub>x</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (MO<sub>x</sub> = MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, NiO, CoO) Catalysts under Dehydrated Conditions // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1996. V. 92. N 17. P. 3259-3265.
8. Maliński R., Gallus-Oleander J. X-Ray and Thermal Analysis of a Nickel-Vanadium Catalyst for Methanol Oxidation // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 11. N 4. P. 377-381.
9. Mamedov E.A., Cortes Corberan V. Oxidative Dehydrogenation of Lower Alkanes on Vanadium Oxide-Based Catalysts. The Present State of the Art and Outlooks // Appl. Catal. A. 1995. V. 127. NN 1-2. P. 1-40.
10. Juarez Lopez R., Godjareva N.S., Cortes Corberan V., Fierro J.L.G., Mamedov E.A. Oxidative Dehydrogenation of Ethane on Supported Vanadium-Containing Oxides // Appl. Catal. A. 1995. V. 124. N 2. P. 281-296.
11. Zhaorigetu B., Li W., Xu H., Kieffer R. Correlation between the Characteristics and Catalytic Performance of Ni-V-O Catalysts in Oxidative Dehydrogenation of Propane // Catal. Lett. 2004. V. 94. N 1-2. P. 125-129.
12. Петров И.Я., Допшак В.Н., Золотарев О.В., Бяков А.Г., Трясунов Б.Г. Каталитические превращения примесей, сопутствующих бензолу, в процессе гидрокрекинга бензолсодержащих фракций продуктов пиролиза твердых топлив // Вестник КузГТУ. 2004. № 4. С. 64-74.

13. Марич Л.И. Газовая хроматография в контроле коксохимических производств. – М.: Металлургия, 1979. – 192 с.
14. Галимов Ж.Ф., Дубинина Т.Г., Масагутов Р.М. Методы анализа катализаторов нефтепереработки. – М.: Химия, 1973. – 191 с.
15. Petrov I.Y., Zolotaryov O.V., Tryasunov B.G. Phase Composition and Catalytic Properties of Ni-V Oxide Catalysts for Dehydrotreatment of C<sub>9</sub>-Aromatics // Catalysis and Adsorption in Fuels Processing and Environmental Protection: Proc. 3rd Int. Conf. Kudowa Zdrój (Poland), September 15-18. 1999. Wrocław. 1999. P. 219-224.
16. Harlin M.E., Niemi V.M., Krause A.O.I. Alumina-Supported Vanadium Oxide in the Dehydrogenation of Butanes // J. Catal. 2000. V. 195. N 1. P. 67-78.
17. Harlin M.E., Niemi V.M., Krause A.O.I., Weckhuysen B.M. Effect of Mg and Zr Modification on the Activity of VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in the Dehydrogenation of Butanes // J. Catal. 2000. V. 203. N 1. P. 242-252.
18. Шамилов Н.Т. Изучение физико-химических свойств V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в реакции дегидрирования изобутана // Вестн. Бакин. ун-та. Сер. естеств. н. 2006. № 3. С. 27-32.
19. Ma H.-C., Fu Y.-H., Li Y., Wang Z.-L., Zhu W.-C., Wang G.-J. Dehydrogenation of Isobutane to Isobutene over V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts: Effects of the Extent of Catalyst Reduction on Catalytic Performance // Pol. J. Chem. 2003. V. 77. N 7. P. 903-908.
20. Jackson S.D., Rugmini S. Dehydrogenation of n-Butane over Vanadia Catalysts Supported on θ-Alumina // J. Catal. 2007. V. 251. N 1. P. 59-68.
21. Wu Z., Stair P.C. UV Raman Spectroscopic Studies of V/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts in Butane Dehydrogenation // J. Catal. 2006. V. 237. N 2. P. 220-229.
22. McGregor J., Huang Z., Shiko G., Gladden L.F., Stein R.S., Duer M.J., Wu Z., Stair P.C., Rugmini S., Jackson S.D. The Role of Surface Vanadia Species in Butane Dehydrogenation over VO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Catal. Today. 2009. V. 142. NN 3-4. P. 143-151.
23. Pospíšil M. Study of Reduction Kinetics of Mixed Oxides NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Hydrogen // J. Therm. Anal. 1983. V. 27. N 1. P. 77-87.
24. Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. – Л.: Химия, 1973. – 296 с.
25. Грицков А.М., Швец В.А., Казанский В.Б. Влияние координационного состояния иона переходного металла на поверхности окисла на его восстановление // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 5. С. 1345-1346.

## □ Авторы статьи:

Петров Иван Яковлевич - канд. хим. наук, научн. сотр. лаб..физико-химии наноструктурированных углеродных материалов Кемер. филиала Института химии твердого тела и механохимии СО РАН E-mail: ipetrov@kemcity.ru Тел.: 8-903-07-00-338;	Золотарев Олег Владимирович - предприниматель Тел: 3842-36-32-85, 3842-54-81-50	Бяков Алексей Геннадьевич- ст. преп. каф. химической технологии твердого топ- лива и экологии КузГТУ Тел. 3842-36-32-85 E-mail: <a href="mailto:baykov79@inbox.ru">baykov79@inbox.ru</a>	Трясунов Борис Григорьевич - докт. хим. наук, проф. каф. химической техноло- гии твердого топлива и экологии КузГТУ Тел. 3842-36-32-85, 3842-37-44-22
---	---	---	--