

УДК 544.478.01, 544.478.1

Н. В. Шикина, А. А. Гаврилова, В. А. Ушаков, З. Р. Исмагилов

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ БЛОЧНОГО ТИПА ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

В связи с развитием промышленности и автотранспорта все большее значение приобретает каталитическая нейтрализация выхлопных газов двигателей и газовых выбросов промышленных предприятий с использованием катализаторов глубокого окисления. Исследования каталитического сжигания выявили следующие преимущества этого метода: (1) подавление токсичных выбросов углеводородов, CO, NO_x; (2) высокая эффективность сжигания; (3) низкая температура, позволяющая избежать использования жаростойких материалов [1, 2]. Благодаря высокой полноте сжигания углеводородов каталитическое сжигание широко используется в автономных источниках тепла и электроэнергии: каталитических нагревателях воздуха для бытовых, производственных и тепличных помещений, каталитических камерах сгорания газовых турбинных установок [3-7].

Для процессов, осуществляемых при высоких линейных скоростях газовых потоков, используемые катализаторы должны отвечать особым требованиям: иметь развитую геометрическую поверхность, доступную для контакта с реакционной средой, обладать высокой механической и термической стабильностью. Блочные катализаторы характеризуются рядом параметров, обуславливающих их преимущество по сравнению с гранулированными аналогами, такими как, низкое гидродинамическое сопротивление потоку; высокая термическая стабильность и прочность; высокое соотношение доступной поверхности к объему материала [8-11].

В качестве катализаторов сжигания топлив используют благородные металлы, главным образом платину и палладий, оксидные катализаторы на основе простых и сложных оксидов переходных металлов и смешанные катализаторы, содержащие благородные металлы и оксиды металлов. Благородные металлы наиболее активны в реакциях окисления топлив [12], однако использование ограничено высокой стоимостью и склонностью к дезактивации при высоких температурах. Оксиды переходных металлов (Cu, Cr, Mn, Co и др.) могут быть дешевой альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов сжигания топлив. Однако оксиды переходных металлов также подвержены спеканию при высоких температурах, особенно при нанесении прекурсоров на спеченную поверхность блочных носителей, и взаимодействию с материалом носителя с образованием новых малоактивных фаз, например, шпинелей.

Свойства катализаторов для сжигания топлив в наибольшей степени определяются наноструктурными особенностями носителей и наноразмерностью частиц активного компонента. Для достижения высокой дисперсности активного компонента с узким распределением размера частиц используются нетрадиционные методы синтеза, такие как, разложение коллоидных частиц солей высших кислот в спирте на поверхности носителя, электролитическое осаждение металлов, синтез в сверхкритических условиях, механохимический синтез, плазмохимия, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [13, 14] или модификация СВС – поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) [15] или так называемый метод «solution-combustion» или «кратковременное сжигание» [16].

Цель данной работы – разработка методов синтеза наноструктурированных катализаторов блочного типа на основе переходных металлов с высокой активностью и стабильностью в реакциях глубокого окисления.

В рамках поставленной цели была проведена работа по приготовлению образцов катализаторов на основе индивидуальных и смешанных оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Co, Cu) с использованием модифицирующих добавок La и образцов катализаторов, промотированных Pt на блочных алюмосиликатных носителях. Для закрепления активных компонентов в приповерхностных слоях носителя был использован метод пропитки носителя по влагоемкости растворами предшественников активных компонентов с топливной добавкой. Исследовано влияние химической природы активного компонента и метода приготовления на активность катализаторов в реакции окисления бутана. Исследована структура и морфология активных центров наиболее перспективных катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

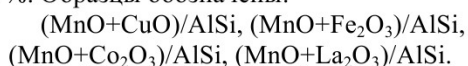
В качестве носителя использовали керамический блок сотовой структуры из алюмосиликатной керамики квадратного сечения 75x75x75 мм, размер каналов 2x2мм, удельная поверхность 10 м²/г, влагоемкость ~ 0.2 мл/г.

Катализаторы приготовлены разными методами.

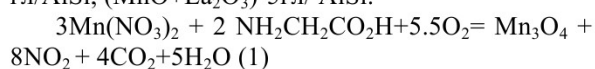
Способ 1. Однокомпонентные катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости керамического блочного носителя раствором азотнокислых солей Fe(NO₃)₃·9H₂O или Mn(NO₃)₂·6H₂O с последующей сушкой в потоке горячего воздуха и прокаливанием при темпера-

туре 450⁰С. Суммарное содержание оксидов 5 масс. %. Образцы обозначены: Fe₂O₃/AlSi и MnO/AlSi.

Способ 2. Двухкомпонентные катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости керамического блочного носителя раствором смеси азотнокислых солей Mn(NO₃)₂·6H₂O+Cu(NO₃)₂·3H₂O; Mn(NO₃)₂·6H₂O+Fe(NO₃)₃·9H₂O; Mn(NO₃)₂·6H₂O+Co(NO₃)₂·6H₂O; Mn(NO₃)₂·6H₂O + La(NO₃)₃·6H₂O с последующей сушкой в потоке горячего воздуха и прокаливанием при температуре 450⁰С. Суммарное содержание оксидов 5 масс. %. Образцы обозначены:



Способ 3. Двухкомпонентные катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости керамического блочного носителя раствором смеси азотнокислых солей Mn(NO₃)₂·6H₂O+La(NO₃)₃·6H₂O с добавлением глицина с последующей сушкой в потоке горячего воздуха и прокаливанием при температуре 450⁰С. Синтез проводили по реакции (1) с использованием стехиометрического количества глицина (мольное соотношение Mn:глицин 1:0.7) и 5-кратного избытка (мольное соотношение Mn:глицин 1:3.5). Суммарное содержание оксидов 5 масс. %. Образцы обозначены (MnO+La₂O₃)-гл/AlSi, (MnO+La₂O₃)-5гл/AlSi.



Текстурные свойства катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота при 77К на автоматической установке ASAP-2400 (Micrometrics).

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия) с использованием монохроматизированного кобальтового излучения CoK_α (λ=1.79021Å) в области углов 20-80° по 2θ со скоростью сканирования 1 град./мин. Образцы идентифицировали по рентгенографической базе данных JCPDS.

Морфологию поверхности исследовали методом сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ) с помощью микроскопа JSM 6460LV (JEOL, Япония) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) на электронном микроскопе JEM-2010 (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1.4 Å по решетке). Локальный элементный состав поверхности катализаторов изучали методом энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра EDAX (EDAX Co).

Каталитическую активность образцов измеряли в реакции глубокого окисления бутана в проточном кварцевом реакторе при температурах от 100 до 500⁰С. Катализатор загружали в объеме 1см³ в виде фракции 0.5-1мм либо в виде блока 10x10x10мм. Исходную реакционную смесь, содержащую 1об.% C₄H₁₀ в воздухе, подавали в реактор при объемной скорости 1000ч⁻¹ и 5000ч⁻¹. Каталитическую активность оценивали по температуре 50%-ной конверсии бутана. Анализ реакционной смеси до и после реактора проводили на газовом хроматографе ЛХМ – 8МД с детектором по теплопроводности. Газ носитель: He. Колонки рабочие: NaX и Poropak T. Детектор: катарометр, I_{дет.} = 140mA, T_{дет.} = 150⁰С, T_{испарителя} = 150⁰С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные исследований химического состава, удельной поверхности A_{БЭТ} (м²/г) и фазового состава приготовленных катализаторов. По данным метода АЭС ИСП суммарное содержание активных компонентов в образцах близко к 5 масс. %. Исследование методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что значения удельной поверхности всех образцов значительно отличается от величины удельной поверхности носителя Al-Si, которая составляет 10м²/г. Невысокое значение удельной поверхности блочного носителя определяется пористой структурой алюмосиликатной керамики, которая характеризуется порами большого размера. СЭМ изображения стенки блока и морфологических особенностей алюмосиликатной керамики приведены на рис. 1 а, 1 б. На снимках показано, что пористая структура блока представлена порами размером от 1 до нескольких десятков микрон.

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

Носитель и катализаторы	Содержание активного компонента (масс.%)	A _{БЭТ} , м ² /г	Фазовый состав
Al-Si(носитель)	-	10	α-Al ₂ O ₃ - корунд; α-SiO ₂ -кварц
Fe ₂ O ₃ /AlSi	4,8 % Fe ₂ O ₃	9.8	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ D>50нм
MnO/AlSi	5,1% MnO	9.5	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂
(MnO+Fe ₂ O ₃)/AlSi	3,7% MnO; 0,8% Fe ₂ O ₃	9.5	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ D>50нм
(MnO+CuO)/AlSi	3,9% MnO; 0,8% CuO	9.6	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂ , CuO D>50нм
(MnO+Co ₂ O ₃)/AlSi	3,7% MnO; 0,9% Co ₂ O ₃	9.5	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂ , Co ₂ O ₃ D>50нм
(MnO+La ₂ O ₃)/AlSi	2,5% MnO; 2,5% La ₂ O ₃	9.9	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂
(MnO+La ₂ O ₃)-гл/AlSi	2,6% MnO; 2,3% La ₂ O ₃	9.8	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂
(MnO+La ₂ O ₃)-5гл/AlSi	2,5% MnO; 2,4% La ₂ O ₃	9.8	α-Al ₂ O ₃ , α-SiO ₂

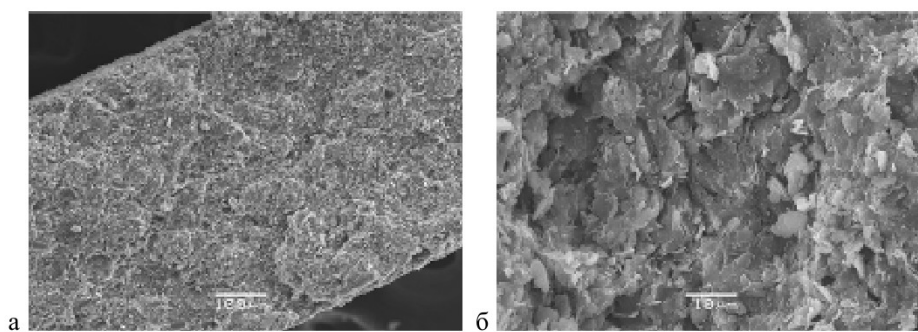


Рис. 1. СЭМ-снимки морфологических свойств алюмосиликатного носителя: а - пористая стенка блока, б - увеличенное изображение пластинчатых частиц материала с порами

По данным рентгенофазового анализа (РФА) дифракционные картины катализаторов: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlSi}$, $(\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, $(\text{MnO}+\text{CuO})/\text{AlSi}$, $(\text{MnO}+\text{Co}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, характеризуются фазой носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - корунд; $\alpha\text{-SiO}_2$ -кварц) и фазами индивидуальных оксидов Fe, Cu, Co с о.к.р. более 50 нм, за исключением фазы оксида Mn, которая не проявляется на дифрактограммах (рис.2). На дифракционной картине Mn-катализаторов, содержащих индивидуальный оксид Mn или смесь оксидов Mn и La, проявляется только фаза носителя и не наблюдаются другие окристаллизованные фазы (рис.3), что объясняется аморфным состоянием активного компонента в этих образцах.

Исследование каталитической активности блочных катализаторов в реакции глубокого окисления бутана. Температурные зависимости конверсии бутана от химического состава катализаторов представлены на рис.4. Показано, что двухкомпонентные катализаторы проявляют более высокую активность в реакции окисления бутана по сравнению с однокомпонентными катализато-

рами $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlSi}$ и MnO/AlSi . Температура 50%-ной конверсии бутана ($T_{50\% \text{C}_4\text{H}_{10}}$, °C), для катализаторов содержащих только оксид железа или оксид марганца варьируется от 465°C до 415.5°C, для бикомпонентных катализаторов от 340°C до 278°C в зависимости от химического состава. Среди бикомпонентных катализаторов наибольшую активность проявляет катализатор, содержащий смесь оксидов Mn и La, $T_{50\% \text{C}_4\text{H}_{10}}$ для этого катализатора составляет 278°C.

Для повышения активности катализаторов был осуществлен, известный прием - промотирование катализаторов благородными металлами. На торцы блочного MnO/AlSi катализатора дополнительно нанесли Pt, содержание которой в пересчете на вес блока составило 0.1 масс. %. Промотированный катализатор исследовали в реакции глубокого окисления бутана в сравнении с катализаторами MnO/AlSi и $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ (рис.5). Было показано, что введение малых количеств Pt в MnO/AlSi катализатор приводит к значительному повышению его активности, $\Delta T_{50\%}$ составляет

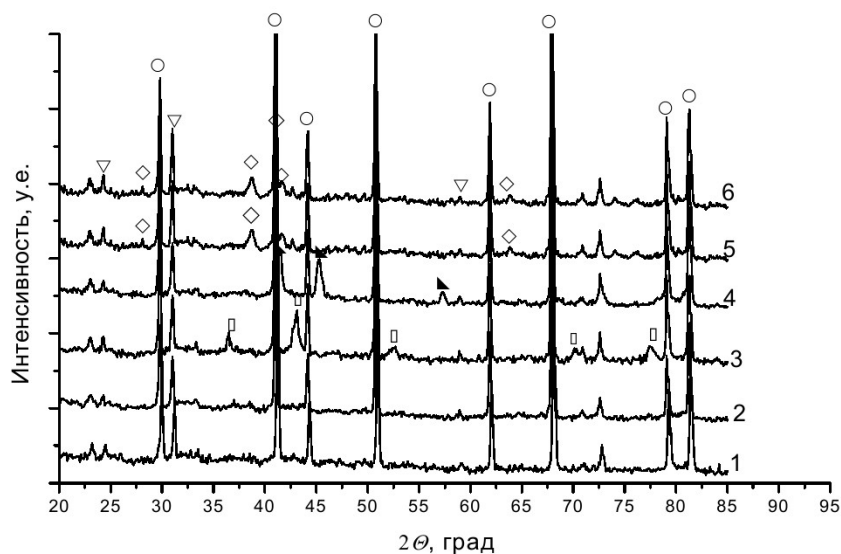


Рис.2. Рентгенограммы носителя и катализаторов: 1- AlSi (носитель); 2- MnO/AlSi ; 3- $(\text{MnO}+\text{Co}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$; 4 - $(\text{MnO}+\text{CuO})/\text{AlSi}$; 5 - $(\text{MnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$; 6 - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AlSi}$.
○- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; ▽- $\alpha\text{-SiO}_2$; □- Co_3O_4 ; ▲- CuO ; ◇- Fe_2O_3 .

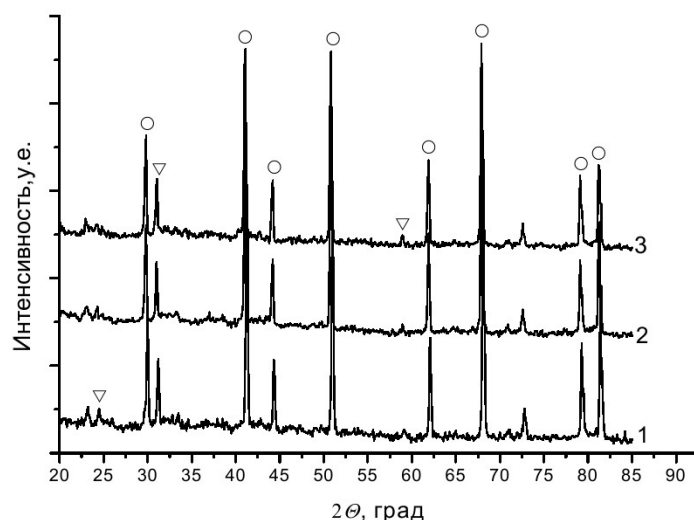


Рис.3. Рентгенограммы носителя и катализаторов: 1- $AlSi$ (носитель); 2- $MnO/AlSi$; 3- $(MnO+La_2O_3)/AlSi$ ○- $\alpha-Al_2O_3$; ▽- $\alpha-SiO_2$

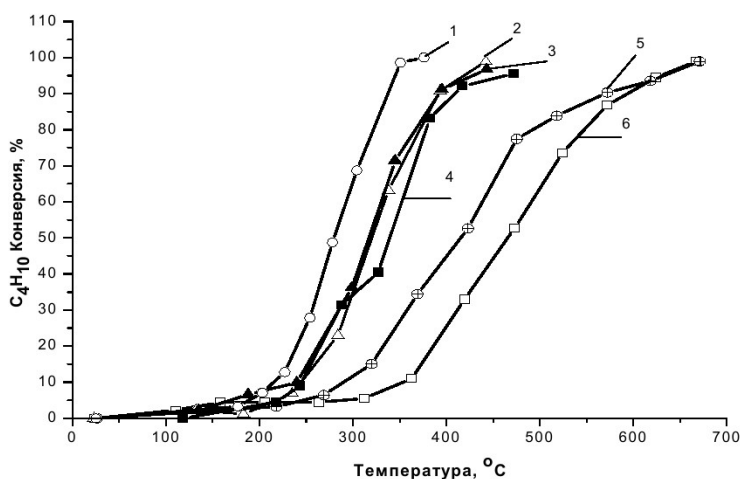


Рис.4. Температурные зависимости конверсии бутана на катализаторах: 1- $(MnO+La_2O_3)/AlSi$; 2- $(MnO+CuO)/AlSi$; 3- $(MnO+Co_2O_3)/AlSi$; 4- $(MnO+Fe_2O_3)/AlSi$; 5- $MnO/AlSi$; 6- $Fe_2O_3/AlSi$.
 $C_{C_4H_{10}}=1\text{об.}\%$, $V=1000\text{ч}^{-1}$, фракция 0.5-1мм

135⁰С, при этом активность этого катализатора лишь незначительно превышает активность двухкомпонентного $(MnO+La_2O_3)/AlSi$ катализатора.

Использование специального метода синтеза с введением в раствор прекурсоров глицина на стадии пропитки блоков позволило еще больше повысить активность Mn-La-катализаторов (рис.6). При введении стехиометрического количества глицина $T_{50\%C_4H_{10}}$ снижается на 20⁰С по сравнению с традиционным методом синтеза $(MnO+La_2O_3)/AlSi$ катализатора, увеличение количества глицина приводит к еще большему по-

вышению активности, $\Delta T_{50\%}$ составляет 65⁰С по сравнению с традиционным катализатором. Результаты, представленные на рис.6, получены при измерении активности на фракции катализатора размером 0,5-1мм при скорости бутано-воздушной смеси 1000ч⁻¹. Аналогичные зависимости конверсии бутана от применения топливной добавки – повышение активности Mn-La-катализатора при добавлении глицина, наблюдаются и в случае измерения конверсии на фрагментах блока при скорости бутано-воздушной смеси 5000ч⁻¹ (рис.7).

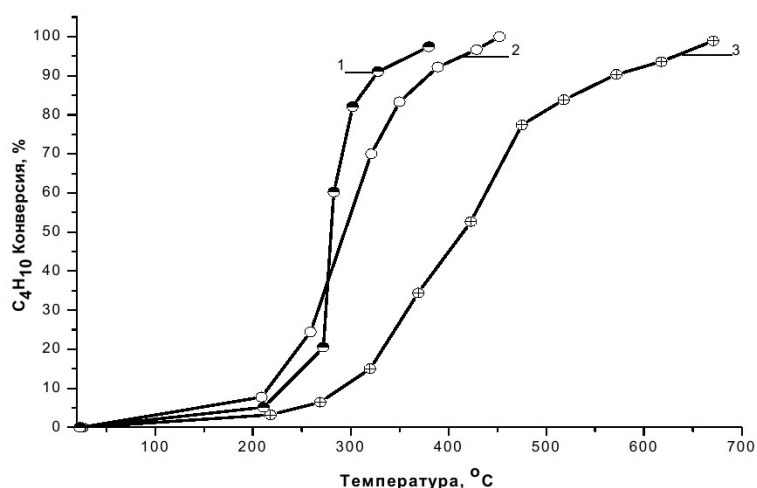


Рис.5. Температурные зависимости конверсии бутана на катализаторах:
 1- Pt/MnO/AlSi; 2- (MnO+La₂O₃)/AlSi; 3- MnO/AlSi.
 $C_{C_4H_{10}}=1\text{об.}\%$, $V=1000\text{ч}^{-1}$, фракция 0.5-1мм

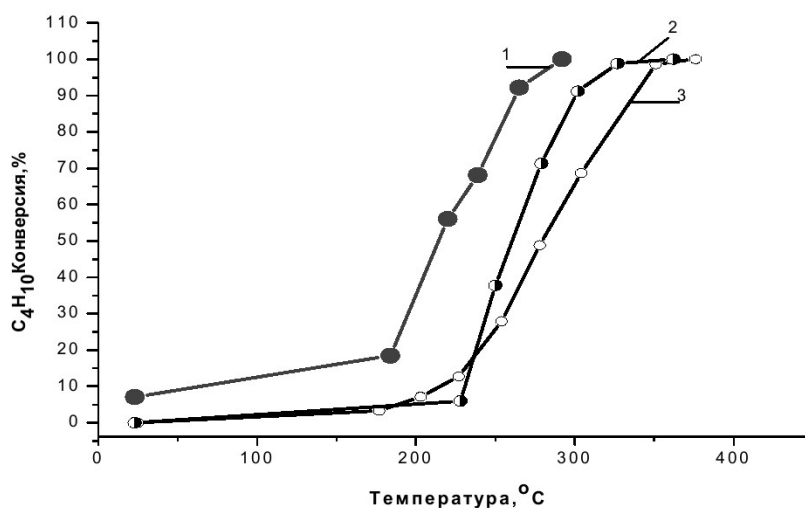


Рис.6. Температурные зависимости конверсии бутана на катализаторах в зависимости от применения топливной добавки (глицина):

1- (MnO+La₂O₃)-5г/AlSi; 2-(MnO+La₂O₃)-2г/AlSi; 3-(MnO+La₂O₃)/AlSi.
 $C_{C_4H_{10}}=1\text{об.}\%$, $V=1000\text{ч}^{-1}$, фракция 0.5-1мм

Метод приготовления катализаторов с использованием топливной добавки обеспечивает проведение экзотермических реакций в слое нанесенных на носитель предшественников активных компонентов и глицина, взаимодействующих с атмосферным кислородом с кратковременным выделением тепловой энергии, достаточной для разложения солей и формирования частиц активного компонента. Известно, что при традиционной термической обработке пропитанного растворами солей блока происходит миграция активного компонента из пор на внешнюю поверхность блочно-носителя, что приводит к спеканию и агрегиро-

ванию активного компонента в ходе эксплуатации катализатора. В отличие от традиционного метода, метод синтеза с использованием топливной добавки позволяет стабилизировать наноразмерные, однородные по размеру частицы активного компонента, проникающие глубоко в приповерхностные слои носителя за счет кратковременной тепловой волны, и равномерного фронта горения по всей поверхности блока. Кроме того, согласно данным [17] при использовании топливных добавок образуются неравновесные фазы и структурные дефекты, которые могут быть активными центрами катализатора.

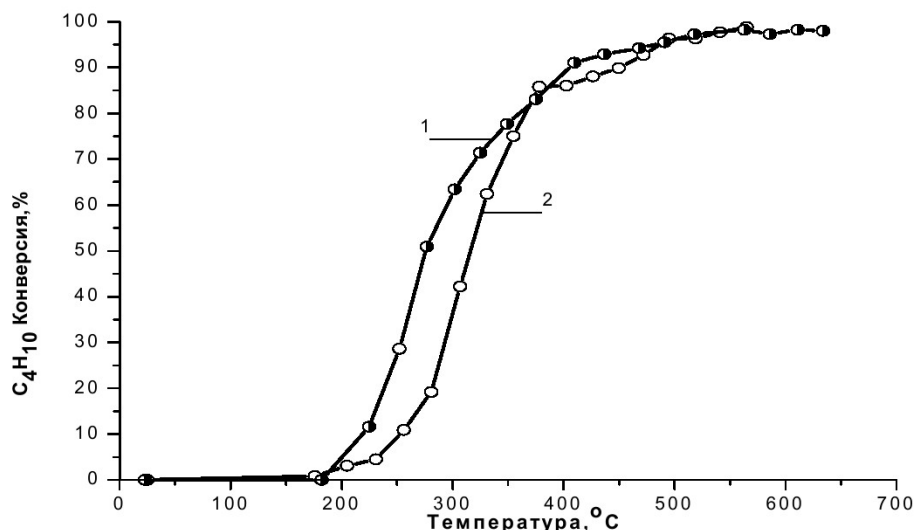


Рис. 7. Температурные зависимости конверсии бутана на катализаторах в зависимости от применения топливной добавки (глицина):

1- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)\text{-гг}/\text{AlSi}$; 2- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$.

$C_{\text{C}_4\text{H}_{10}}=1\text{об.}\%$, $V=5000\text{ч}^{-1}$, фрагмент блока $10\times 10\times 10\text{мм}$

Исследование структуры активных центров и морфологии Mn-La-катализаторов методом ПЭМВР. Исследования показали, что морфология катализаторов представлена участками с неоднородной поверхностью с локальным концентрированием отдельных элементов. На ПЭМ снимке катализатора $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ (рис. 8 а) наблюдаются участки, относящиеся преимущественно к носителю и обогащенные Si и/или Al с низким содержанием активных компонентов (участок 1 и 3), и участки с высоким содержанием Mn и La (участок 2). Аналогичные снимки получены для образца $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)\text{-гг}/\text{AlSi}$ (рис. 8 б). Участки 1 и 4 представляют морфологические признаки носителя, участки 2 и 3 – морфологию катализатора. Сравнение снимков катализаторов, приготовленных разными методами, показало, что использование глицина позволяет получать более

дисперсные и дискретные частицы катализатора, объединенные в конгломераты (рис. 8 б) по сравнению с традиционным методом приготовления (рис. 8 а).

На рис. 9 приведены ПЭМ снимки высокого разрешения образцов $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)\text{-гг}/\text{AlSi}$ и $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)\text{-5гг}/\text{AlSi}$. Измерения межплоскостных расстояний активных компонентов показали, что во всех случаях образуются соединения, которые по кристаллографической базе данных нельзя отнести к каким либо соединениям оксидов Mn и La. Активный компонент Mn-La-катализаторов, приготовленных традиционным методом и с добавлением глицина, представляет собой соединение переменного состава (см. табл. 2) $\text{Mn}_a\text{La}_b\text{Al}_c\text{Si}_d\text{O}_x$, растворенное в аморфной матрице носителя.

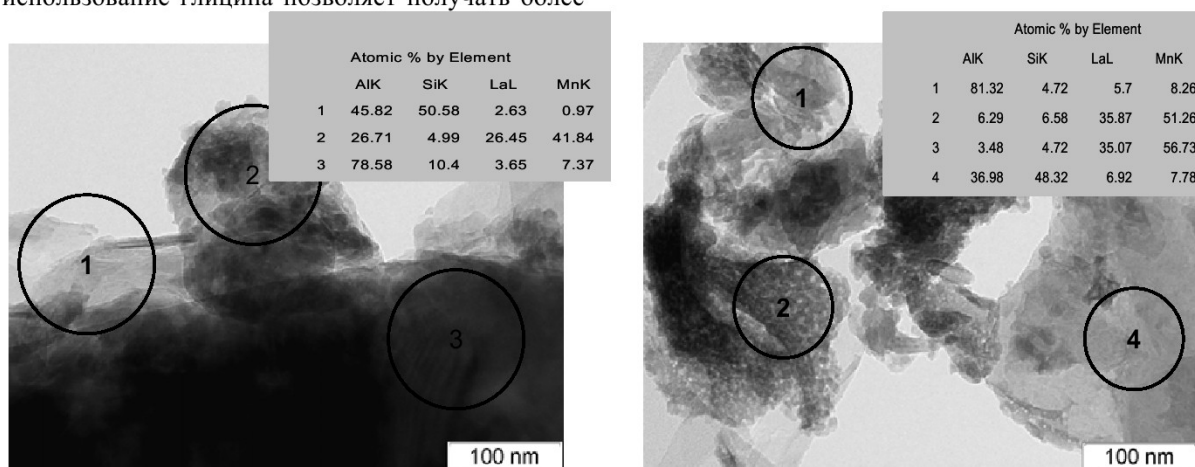


Рис. 8. Морфология Mn-La-катализаторов по данным ПЭМ исследований и атомное соотношение элементов по данным энергодисперсионного рентгеновского анализа:

а- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, б- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)\text{-гг}/\text{AlSi}$

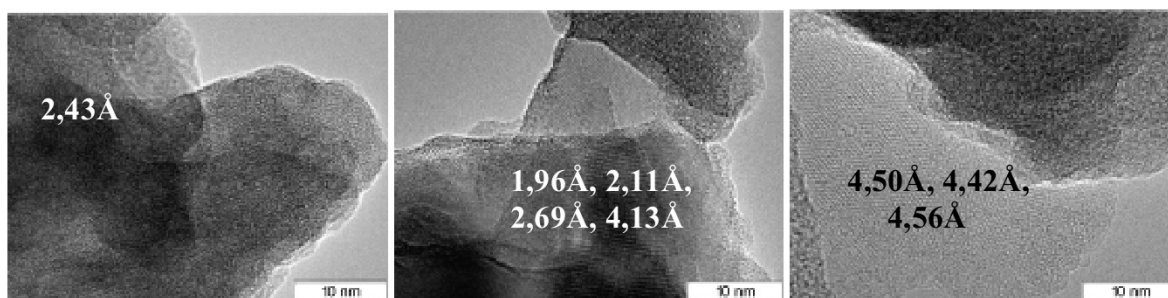


Рис.9. ПЭМВР-снимки Mn-La-катализаторов:
 а- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, б- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)$ -зл/ AlSi , в- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)$ -5зл/ AlSi

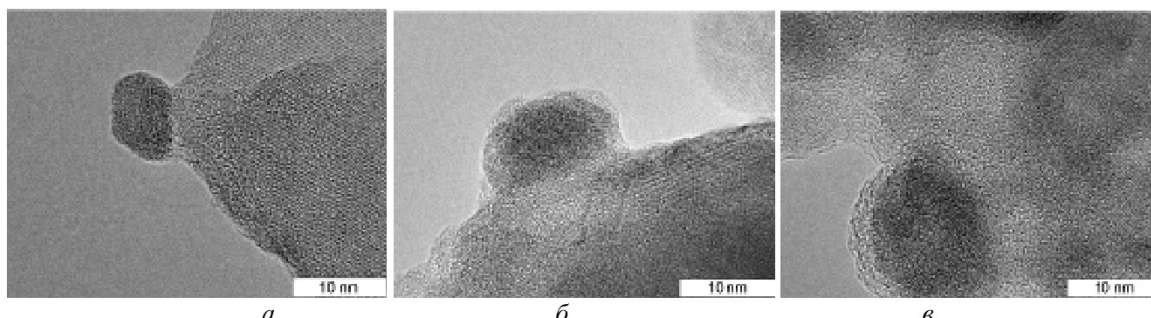


Рис.10. ПЭМ-снимки частиц активного компонента Mn-La-катализаторов:
 а- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, б- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ -зл, в- $(\text{MnO}+\text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$ -5зл

Частицы активного компонента $\text{Mn}_a\text{La}_b\text{Al}_c\text{Si}_d\text{O}_x$ с размером 10-15 нм были найдены в приповерхностных слоях носителя (рис.10). Как видно из приведенных ПЭМ-снимков, частицы активного компонента проникают на разную глубину в матрицу носителя в зависимости от способа приготовления катализаторов. При использовании традиционного способа приготовления площадь контакта частицы с поверхностью носителя невелика, в месте контакта частицы и носителя образуется острый угол (рис. 10 а). При использовании топливной добавки наблюдается проникновение частицы вглубь носителя (рис. 10 б) и с увеличением количества топливной добавки глубина проникновения увеличивается (рис.10 в). На поверхности частиц (рис.10 б и рис. 10 в) можно видеть покрытие аморфной природы, вероятно, это слои аморфного углерода, продукта пиролиза глицина.

На основании исследований методом ПЭМ можно сделать вывод, что использование специальных методов синтеза, с введением топливной добавки в раствор прекурсоров, способствует более глубокому проникновению частиц активного компонента в приповерхностные слои носителя по сравнению с традиционными методами синтеза. Мы предполагаем, что это позволит закрепить наноразмерные, однородные по размеру частицы активного компонента в матрице носителя и повысить стабильность катализатора в ходе длительной эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны и приготовлены катализаторы блочного типа на основе индивидуальных (Fe_2O_3 , MnO) и смешанных оксидов переходных металлов

($\text{MnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{CuO}$, $\text{MnO}-\text{Co}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}-\text{La}_2\text{O}_3$) традиционным методом и с применением топливной добавки (глицина). По данным РФА установлено, что все катализаторы характеризуются фазой носителя, представляющего смесь фаз корунда и кварца, и фазами соответствующих оксидов с о.к.р. более 50 нм, за исключением Mn- и Mn-La-содержащих образцов, характеризующихся аморфным состоянием активных компонентов. Методом ПЭМ показано, активный компонент представляет собой соединение переменного состава $\text{Mn}_a\text{La}_b\text{Al}_c\text{Si}_d\text{O}_x$, сформированного растворением соединений Mn и La в аморфной матрице алюмосиликатного носителя.

Показано, что бикомпонентные катализаторы проявляют более высокую активность в реакции окисления бутана по сравнению с катализаторами, содержащими индивидуальные оксиды. Катализатор, содержащий смесь оксидов Mn и La проявляет наибольшую активность, сопоставимую с промотированными платиной Mn-катализаторами. Установлено, что использование специального метода синтеза с введением в раствор прекурсоров глицина на стадии пропитки блоков позволяет еще больше повысить активность Mn-La-катализаторов. В отличие от традиционного метода, метод синтеза с использованием топливной добавки позволяет стабилизировать наноразмерные 10-15 нм, однородные по размеру частицы активного компонента в приповерхностных слоях носителя, что является важным параметром, обеспечивающим стабильность катализаторов.

Работа выполнена при поддержке грантами Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 3.4 и Министерства образования

Таблица 2. Атомные соотношения элементов локальных участков катализаторов, измеренные методом энергодисперсионного рентгеновского анализа

катализатор	AlK	SiK	LaL	MnK
(MnO+La ₂ O ₃)/AlSi	26.72	4.99	26.45	41.84
	5.41	3.41	27.05	64.13
	25.29	22.32	16.86	35.53
	60,42	12,02	10,48	17,08
	31,55	38,13	14,37	15,95
	29,15	34,99	10,89	24,97
(MnO+La ₂ O ₃)-гл/AlSi	6.29	6.58	35.87	51.26
	3.48	4.72	35.07	56.73
	3.21	3.25	39.17	54.37
	49,28	5,20	14,94	30,58
	29,28	39,18	9,2	22,34
	42,63	33,53	8,98	14,86
(MnO+La ₂ O ₃)-5гл/AlSi	6.63	6.4	36.34	50.63
	12.43	16.06	33.64	37.87
	30.01	15.53	24.16	30.3
	53,02	6,96	19,07	20,95
	29,58	46,72	9,74	13,96

и науки Российской Федерации в рамках ФЦП по ГК № 14.513.11.0059 и № 14.В37.21.0139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Исмагилов, З.Р.* Катализаторы и процессы каталитического горения / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев // Химич. пром. – 1996. – №3. – С. 197-201.
2. *Ismagilov, Z.R.* Fluidized bed catalytic combustion / Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev // Catalysis Today. – 1999. – V. 47. – № 1-4. – P. 339-346.
3. *Исмагилов, З.Р.* Катализаторы для эффективного сжигания топлив / З.Р. Исмагилов, М.А. Керженцев, С.А. Яшник, Н.В. Шикина // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – №11-12. – С. 32-34.
4. *Пармон, В.Н.* Применение каталитических камер сгорания в газотурбинных установках децентрализованного энергоснабжения / В.Н. Пармон, З.Р. Исмагилов, О.Н. Фаворский, А.А. Белоконов, В.М. Захаров // Вестник РАН. – 2007. – Т. 77. – №9. – С. 819-827.
5. *Исмагилов, З.Р.* Разработка и испытание гранулированных катализаторов для камер сгорания газотурбинных установок регенеративного цикла / З.Р. Исмагилов, Н.В. Шикина, С.А. Яшник, А.Н. Загоруйко, С.Р. Хайрулин, М.А. Керженцев, В.Н. Коротких, В.Н. Пармон, Б.И. Брайнин, В.М. Захаров, О.Н. Фаворский // Кинетика и катализ. – 2008. – Т. 49. – №6. – С. 922-935.
6. *Yashnik, S.A.* Structured catalyst and combined reactor loading for methane combustion in a gas turbine power plant / S.A. Yashnik, N.V. Shikina, Z.R. Ismagilov, A.N. Zagoruiko, M.A. Kerzhentsev, V.N. Parmon, V.M. Zakharov, B.I. Braynin, O.N. Favorski and A.M. Gumerov // Catalysis Today. – 2009. – V. 147. – P. 237-243.
7. *Ismagilov, Z.R.* Technology of methane combustion on granulated catalysts for environmentally friendly gas turbine power plants / Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, S.A. Yashnik, A.N. Zagoruiko, M.A. Kerzhentsev, V.A. Ushakov, V.A. Sazonov, V.N. Parmon, V.M. Zakharov, B.I. Braynin, O.N. Favorski // Catalysis Today. – 2010. – V.155. – P. 35-44.
8. *Lachman I.* Extruded monolithic catalyst supports / I. Lachman, J. Williams // Catal. Today. – 1992. – V. 14. – P. 317- 329.
9. *Ismagilov, Z.R.* // Abst. Book of Internat. Seminar, “Monolith honeycomb supports and catalysts”, St.Petersburg, Russia, 1995. – P. 9-11.
10. *Cybulski, A.* Monoliths in Heterogeneous Catalysis / A. J. Cybulski, A. Moulijn // Catal. Rev. –Sci. Eng. –

1994. – V. 36. – № 2. – P. 179-290.

11. *Kapteijn, F.* Monoliths in multiphase catalytic processes / F. J. Kapteijn, Heiszwolf, T. Nijhuis, J. Monlijm // *Catalyst Technology*. – 1999. – V. 3. – №1. – P. 24-41.

12. *Zwinkels, M.F.M.* // *Catalytic Materials for High-Temperature Combustion* / M.F.M. Zwinkels, S.G. Jaras, P.G. Menon, T.A. Griffin // *Catal. Rev.-Sci.Eng.*, – 1993. – V. 35. – №3. – P. 319-358.

13. *Пахомов, Н.А.* Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов / Н.А. Пахомов, Р.А. Буянов // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т. 46. – №5. – С. 711-727.

14. *Борщ, В.Н.* Многокомпонентные металлические катализаторы глубокого окисления монооксида углерода и углеводородов / В.Н. Борщ, Е.В. Пугачева, С.Я. Жук, Д.Е. Андреев, В.Н. Санин, В.И. Юхвид // *Доклады академии наук*. – 2008. – Т. 419. – №6. – С. 775-777.

15. *Завьялова, У.Ф.* Самораспространяющийся синтез нанесенных оксидных катализаторов окисления СО и углеводородов / У.Ф. Завьялова, В.Ф. Третьяков, Т.Н. Бурдейная и В.В. Лунин, Н.Б. Шитова, Н.Д. Рыжова, А. Н. Шмаков, А. И. Низовский, П.Г. Цырульников // *Кинетика и катализ*. – 2005. – Т.46. – №5. – С. 795-800.

16. *Mukasyan, A.S.* Novel approaches to solution – combustion synthesis of nanomaterials / A.S. Mukasyan, P. Dinka // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. – 2007. – V.16. – №1. – P. 23-35.

17. *Schubert, U.* Syntesis of inorganic materials / U. Schubert, N. Husing // *Wiley-VCH:Weinheim*, 2000. – 396 pp.

□ Авторы статьи:

Шикина Надежда Васильевна, ведущий инженер ИК СО РАН, Email: shikina@catalysis.ru	Гаврилова Анна Алексеевна, аспирант ИУХМ СО РАН, Email: gavraa@catalysis.ru	Ушаков Владимир Александрович, к.х.н., научн. сотр. ИК СО РАН, Email: ushakov@catalysis.ru	Исмагилов Зинфер Ришатович, член-корр РАН, , дирек- тор ИУХМ СО РАН, , Email: IsmagilovZR@icc.ms.sbras.ru
---	--	--	--

УДК 541.64

**В. Г. Бондалетов, Л. И. Бондалетова, М. М. Дубова, О. В. Бондалетов,
А. Н. Кошеварова**

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВОЙ ФРАКЦИИ С ЭФИРАМИ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$

В настоящее время для получения олиф, клеев, лаков и красок, а также в качестве мягчителей в резиновых и других композициях широко используют нефтеполимерные смолы (НПС). НПС – синтетические низкомолекулярные смолы, получаемые катионной или радикальной полимеризацией непредельных соединений различных фракций жидких продуктов пиролиза [1]. Основной сырьевой базой для синтеза НПС служат отходы и побочные продукты нефтехимических производств, и прежде всего, непредельные фракции пироконденсата, который образуется при пиролизическом разложении прямогонных бензинов.

Широкое применение нефтеполимерных смол обусловлено тем, что они обладают многообразными ценными физическими и химическими свойствами. Однако наряду с достоинствами НПС обладают некоторыми недостатками: окисляемостью, низкой адгезией, недостаточной совместимостью с окислированными растительными маслами. Улучшения характеристик смол и расшире-

ния областей их применения можно достичь, как в результате химической модификации синтезированных НПС различными ненасыщенными соединениями, чаще всего малеиновым ангидридом, α , β -ненасыщенными многоосновными кислотами, триглицеридами жирных кислот (растительными маслами) и др. [2], так и в результате модификации исходного сырья различными мономерами: метилметакрилатом, винилацетатом, акриловой и метакриловой кислотой с последующей сополимеризацией их с непредельными компонентами фракций [3, 4]. И в том, и в другом случае модификация позволяет ввести в структуру синтезированных олигомерных продуктов активные функциональные группы, что придает сополимерам ряд новых свойств: улучшенные адгезионные и прочностные свойства, повышенную температуру размягчения, хорошую совместимость с окисленными растительными маслами и возможность дальнейшей модификации. При получении модифицированных смол кроме метода модификации и