

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучен процесс электроокисления бинарного электролитического осадка платина-висмут. Показано, что электролитический осадок содержит висмут и ряд интерметаллических соединений платина – висмут:  $Pt_2Bi_3$ ;  $PtBi$ ;  $PtBi_2$ . Вольтамперная кривая отражает процессы селективного растворения висмута из этих фазовых структур.

Вольтамперные кривые электроокисления осадка платина – висмут представляют собой плохо разрешимые анодные пики. Поэтому для получения надежных результатов и анализа вольтамперных кривых был использован математический метод разделения

перекрывающихся сигналов - метод деления сигналов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маршаков И. К. Термодинамика и коррозия сплавов. – Воронеж: ВГУ. 1983. –168 с.
2. Романенко С.В., Шеховцова Н.С., Карачаков Д.М. // Изв. ТПУ. 2008. Т. 312. № 3. С. 48-63.
3. Romanenko S.V., Stromberg A.G. // Analytica Chimica Acta. 2007. Vol. 581. P. 341–354.
4. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. В 3 т. Т.1 / Под общ. ред. Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение. 1996. 992 с.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ И ПОРЯДКА НАНЕСЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

А.Г. Бяков, И.Я. Петров, Б.Г. Трясунов

*Импульсным методом изучено влияние температуры прокаливания и порядка нанесения компонентов на активность  $5\%NiO-5\%V_2O_5-10\%MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора в реакциях гидродеалкилирования толуола и гидрообессеривания тиюфена. Наивысшие показатели активности были достигнуты, если температура прокаливания катализатора составляла  $500^\circ C$ , а порядок нанесения активных компонентов был следующим: 1) V; 2) Mo; 3) Ni.*

Известно [1-4], что  $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализаторы обладают высокой активностью при гидропереработке различных углеводородных фракций. Их важной отличительной особенностью является то, что они способны осуществлять одновременное гидродеалкилирование и гидрообессеривание технических фракций алкилароматических углеводородов при относительно низких температурах ( $400-450^\circ C$ ), что имеет существенное значение для процессов получения товарного бензола из различного вида бензолсодержащего сырья [3,4].

В работе [4] нами было изучено влияние состава катализаторов и температуры процесса на активность  $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -композиций и составляющих их бинарных и тройных подсистем в реакциях гидродеалкилирования толуола и гидрообессеривания тиюфена. Было установлено, что для данных систем оптимальным является следующее содержание в них активных компонентов, масс. %:  $NiO - 5$ ,  $V_2O_5 - 5$ ,  $MoO_3 - 10$ ,  $\gamma-Al_2O_3 -$  остальное. Однако активность катализатора в

значительной степени также зависит и от условий их приготовления, в частности, от температуры термообработки и последовательности нанесения компонентов (в случае катализаторов, готовящихся методом импрегнирования из растворов соответствующих компонентов).

Целью настоящей работы было изучение влияния условий приготовления (температуры прокаливания и порядка нанесения компонентов) на активность  $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора в реакциях гидродеалкилирования толуола и гидрообессеривания тиюфена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения активности катализаторов в работе был применен импульсный метод (схема установки и методика эксперимента описаны в [5]). Исследуемые каталитические системы (состава  $5\%NiO-5\%V_2O_5-10\%MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ ) готовили методом последовательной пропитки промышленного  $\gamma$ -

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ И ПОРЯДКА НАНЕСЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $A = 64$ ,  $S_{\text{уд}} = 200 \text{ м}^2/\text{г}$ ) растворами  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с последующей сушкой ( $120^\circ\text{C}$ , 4 ч) и прокаливанием на воздухе при температурах ( $500^\circ\text{C}$ , 6 ч) или ( $600^\circ\text{C}$ , 6 ч) после нанесения каждого компонента. Были синтезированы образцы со всеми возможными последовательностями нанесения активных компонентов:

- 1) Ni-V-Mo; 2) Mo-Ni-V; 3) Ni-Mo-V;
- 4) Mo-V-Ni; 5) V-Ni-Mo; 6) V-Mo-Ni.

Каталитическая активность полученных образцов оценивалась по выходу бензола и селективности по бензолу в реакции гидродеалкилирования толуола ( $T = 300\text{-}600^\circ\text{C}$ ) и по степени превращения тиофена в реакции гидрообессеривания смеси тиофена с бензолом (42 масс.% тиофена) при  $T = 380^\circ\text{C}$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты представлены на рисунках 1-4. Анализируя характер кривых, изображенных на рисунке 1, можно сделать вывод о том, что среди исследованных  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -образцов, прокаленных при  $500^\circ\text{C}$ , наиболее высокой гидродеалкилирующей активностью обладали катализаторы, в которых никель наносился в последнюю очередь (образцы Mo-V-Ni и V-Mo-Ni). Заметная деалкилирующая активность у данных образцов проявлялась уже при  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ , а при дальнейшем повышении температуры несколько снижалась (рисунок 1).

Гидродеалкилирующая активность у остальных образцов появлялась лишь при  $T > 450^\circ\text{C}$ , и она непрерывно повышалась с увеличением температуры процесса. Причем минимальной гидродеалкилирующей активностью обладали катализаторы, в которых Ni наносился в первую очередь (образцы Ni-Mo-V и Ni-V-Mo); заметные выходы бензола в их присутствии отмечались лишь при  $T = 500^\circ\text{C}$  и выше (рисунок 1). Причем максимальные значения этой активности (выход бензола 20% при селективности 40% для  $T = 400^\circ\text{C}$ ) были достигнуты в случае катализатора 6 с последовательностью нанесения активных компонентов V-Mo-Ni. При температурах выше  $450^\circ\text{C}$  выходы бензола в присутствии катализаторов Mo-V-Ni и V-Mo-Ni снижались, как и селективность по бензолу (рисунок 2), вследствие интенсивного газообразования (усиления вклада реакции гидронолиза толуола в общее распределение продуктов гидропревращений).

Селективность по бензолу при гидродеалкилировании толуола с ростом температуры реакции для всех образцов в целом имела

тенденцию к уменьшению (рисунок 2), что объясняется усиленным образованием газообразных продуктов при высоких температурах на никельсодержащих контактах.

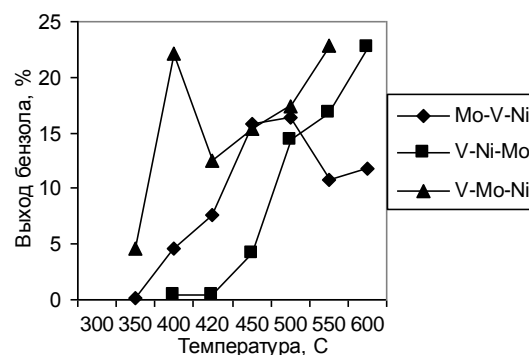
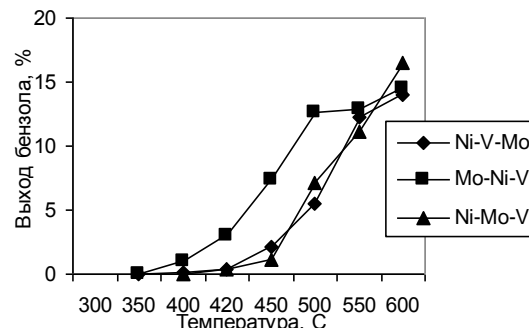


Рисунок 1. Температурные зависимости выхода бензола в реакции гидродеалкилирования толуола для образцов с различным порядком нанесения активных компонентов

Ранее [3,4,6] нами было показано, что высокая гидродеалкилирующая активность катализаторов на основе Ni-V-композиций при относительно низких температурах обусловлена образованием в них ванадатов никеля, которые характеризуются повышенной восстанавливаемостью [7].

Если принять во внимание тот факт, что при восстановлении ванадатов никеля частицы металлического никеля, отвечающие за деалкилирующую активность никельсодержащих катализаторов [8], образуются при более низких температурах, то можно ожидать, что более высокой деалкилирующей активностью при низких температурах будут обладать  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализаторы, в которых ванадаты никеля образуются в большем количестве. При первоначальном нанесении Ni на оксид алюминия более выгодным становится его взаимодействие с носителем (а не с оксидом ванадия), что облегчает образование поверхностных  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ -подобных структур. Восстановление шпинелей типа  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  протекает, как известно [9], намного труднее, чем восстановление вана-

датов, молибдатов или оксидов никеля. Поэтому более низкая гидродеалкилирующая активность образцов Ni-Mo-V и Ni-V-Mo становится вполне объяснимой: значительная доля никеля в этих системах входит в состав трудно восстанавливаемых и менее активных  $NiAl_2O_4$ -шпинелей. С другой стороны, при нанесении никеля в последнюю очередь взаимодействие его с поверхностью носителя затрудняется. Следовательно, более высокую гидродеалкилирующую активность V-Mo-Ni- и Mo-V-Ni-образцов можно объяснить тем, что в них меньшее количество никеля взаимодействует с оксидом алюминия, и, таким образом, создаются более выгодные условия для образования высокоактивных ванадатов никеля.

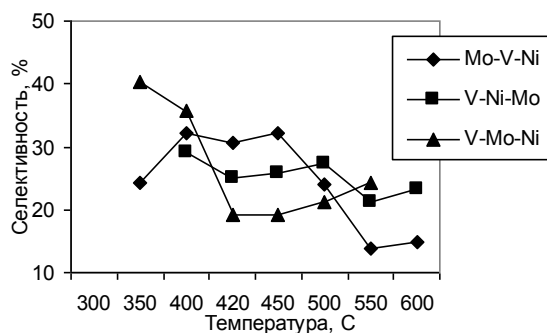
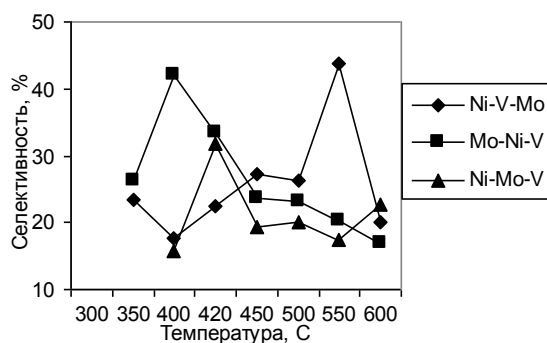


Рисунок 2. Температурная зависимость селективности по бензолу в реакции гидродеалкилирования толуола для образцов с различным порядком нанесения активных компонентов

Изменение порядка нанесения компонентов практически не оказывало никакого влияния на гидрообессеривающую активность  $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора (рисунок 3). Все исследуемые образцы уже при  $380^\circ C$  превращали тиофен на 90-100%. Однако следует отметить, что образец V-Mo-Ni отличался меньшим периодом разработки, выходя на максимум активности уже после 2-го импульса введенного сырья.

Из представленных выше результатов (см. рисунки 1-3) следует, что наиболее оптимальной последовательностью нанесения компонентов для приготовления высокоактивного  $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора является следующая: 1) V; 2) Mo; 3) Ni.

Исследование влияния процессов термообработки на формирование структуры и фазового состава нанесенных на оксид алюминия  $NiO-V_2O_5$ - и  $NiO-V_2O_5-MoO_3$ -систем показало [10], что разложение прекурсоров активных компонентов в процессе приготовления данных катализаторов завершается при температурах  $450-500^\circ C$ , а при температурах выше  $650^\circ C$  начинаются необратимые процессы изменения их структуры и текстуры, связанные с ускоряющим (минерализующим) влиянием оксидов ванадия и молибдена на фазовые переходы в оксиде алюминия (образование  $\theta$ - и  $\alpha-Al_2O_3$ ), которые сопровождаются интенсивным спеканием катализаторов с резким падением их удельной поверхности. Поэтому для выбора оптимальной температуры прокаливания нами была исследована гидродеалкилирующая активность образцов  $NiO-V_2O_5-MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ -катализатора (последовательность нанесения компонентов V-Mo-Ni), прокаленного при  $500$  и  $600^\circ C$ .

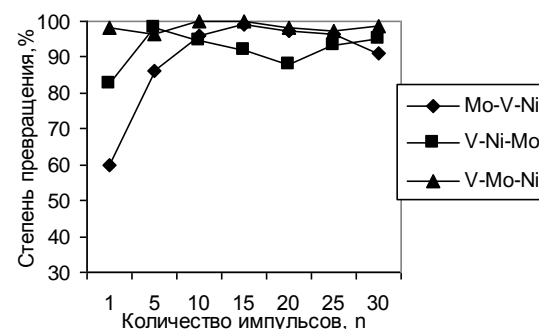
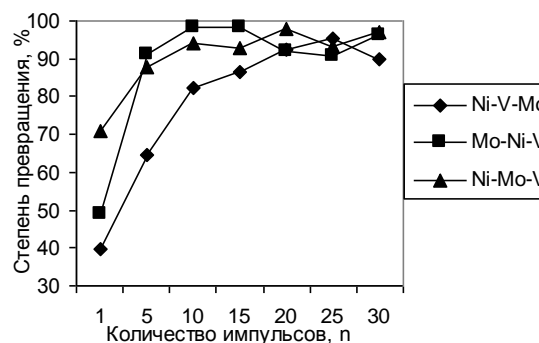


Рисунок 3. Зависимость степени превращения тиофена от количества импульсов введенного сырья для различного порядка нанесения компонентов катализатора ( $T = 380^\circ C$ )

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРОКАЛИВАНИЯ И ПОРЯДКА НАНЕСЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА АКТИВНОСТЬ $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Результаты по влиянию, оказываемому температурой прокаливания на активность исследуемого  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора в реакции гидродеалкилирования толуола, представлены на рисунках 4, а, б.

Из рисунка 4, а видно, что в случае катализатора, прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , наблюдается экстремальный характер зависимости с максимумом выхода бензола (20%) при  $T = 550^\circ\text{C}$ , после чего деалкилирующая активность падает. Селективность по бензолу для катализатора, прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , была достаточно высока (рисунки 4, б): ее значения, за исключением температур  $300^\circ\text{C}$  и  $600^\circ\text{C}$ , находились в пределах 30-35%. Низкая селективность данного катализатора при  $300^\circ\text{C}$ , очевидно, объясняется низким значением степени конверсии толуола при данной температуре, тогда как падение селективности по бензолу при  $600^\circ\text{C}$  связано с усилением побочных процессов газообразования.

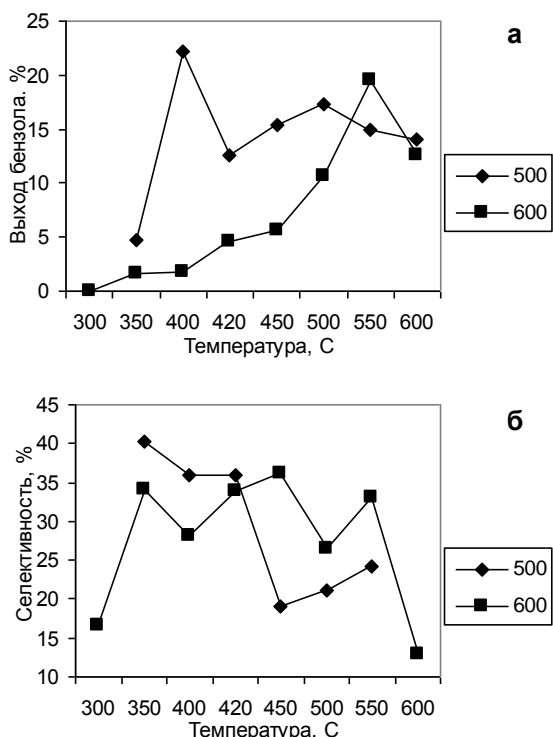


Рисунок 4. Температурные зависимости выхода бензола (а) и селективности по бензолу (б) при гидродеалкилировании толуола для  $5\%\text{NiO-5}\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-10}\%\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора (V-Mo-Ni), прокаленного при различных температурах: 500 – катализатор, прокаленный при  $500^\circ\text{C}$ ; 600 – катализатор, прокаленный при  $600^\circ\text{C}$

Температурная зависимость активности катализатора (выход бензола), прокаленного при  $500^\circ\text{C}$ , имеет максимум при  $T = 400^\circ\text{C}$  (рисунки 4, а). Его величина составляет  $\sim 22\%$ ; при этом селективность по бензолу при  $400^\circ\text{C}$  достигает 35%, (рисунки 4, б). С дальнейшим увеличением температуры процесса оба этих показателя (выход бензола и селективность) снижаются (рисунки 4, а, б).

В целом выходы бензола для образца  $5\%\text{NiO-5}\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-10}\%\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора, прокаленного при  $500^\circ\text{C}$ , были заметно выше, чем для того же образца, прокаленного при  $600^\circ\text{C}$  (рисунки 4, а). Более того, образец, прокаленный при  $600^\circ\text{C}$ , не проявлял высокой деалкилирующей активности при  $400\text{-}450^\circ\text{C}$ , как это имело место в случае образцов, прокаленных при  $500^\circ\text{C}$ . Отсутствие низкотемпературного максимума гидродеалкилирующей активности у образца, прокаленного при  $600^\circ\text{C}$ , можно объяснить тем, что с ростом температуры термообработки в процессе приготовления катализатора усиливается хорошо известная тенденция ионов никеля проникать вглубь решетки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и образовывать шпинелеподобные фазы с алюмооксидным носителем [9]. При этом соответственно меньшее количество никеля будет образовывать высокоактивные никельванадатные фазы, которые, по-видимому, более характерны для образца, прокаленного при  $500^\circ\text{C}$ .

Таким образом, из полученных данных следует, что в случае  $5\%\text{NiO-5}\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-10}\%\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -катализатора наиболее оптимальной температурой прокаливания для получения максимального выхода бензола является  $T = 500^\circ\text{C}$ . Полученный результат не удивителен и объясняется тем, что оксиды молибдена (VI) и ванадия (V) имеют сравнительно низкие температуры плавления ( $\sim 795^\circ\text{C}$  и  $\sim 680^\circ\text{C}$ , соответственно); поэтому с увеличением температуры прокаливания и приближением ее к точкам плавления этих минерализующих окислов резко усиливаются процессы поверхностной диффузии частиц  $\text{MoO}_3$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ , что ускоряет процессы спекания катализатора и приводит к уменьшению его удельной поверхности. Так, удельная поверхность образца, прокаленного при  $500^\circ\text{C}$ , составляла  $157\text{ м}^2/\text{г}$ , а образца, прокаленного при  $600^\circ\text{C}$  –  $130\text{ м}^2/\text{г}$ . Более высокая поверхность катализатора благоприятствует достижению более высокой степени дисперсности нанесенных компонентов, что способствует увеличению концентрации поверхностных активных центров и повышению их доступности для реагирующих молекул. Более того,

можно ожидать, что в случае образца, прокаленного при 500°C, меньшее количество никеля будет уходить с поверхности катализатора вглубь решетки алюмооксидного носителя, тем самым повышая долю никеля, образующего высокоактивные поверхностные соединения с ванадием.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при синтезе наиболее активного NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора для получения бензола путем гидродеалкилирования серосодержащих фракций алкилароматических углеводородов температура прокаливания не должна превышать 500°C, а порядок нанесения активных компонентов должен быть следующим: 1) V; 2) Mo; 3) Ni. При этих условиях приготовления обеспечивается повышенная концентрация и максимальная дисперсность Ni-содержащих активных центров на поверхности исследуемого катализатора, а, следовательно, и их более высокая доступность для реагирующих молекул.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ledoux M.J., Hantzer S. // Catal. Today. 1990. V. 7. N 4. P. 479-496.
2. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Логинова А.Н., Шарихина М.А., Жилкина Е.О., Еремина Ю.В. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 274-277.
3. Petrov I.Y., Byakov A.G., Tryasunov B.G. // APAC 2005: Int. Symp. on Air Pollution Ab-

- atement Catalysis: Book of Ext. Abstr. (Ed. By G. Djega-Mariadassou, A. Krzton, M. Najbar and J. Pielaszek), 21-24 Sept. 2005, Cracow (Poland). 2005. P. 153-155.
4. Бяков А.Г., Зубицкий Б.Д., Трясунов Б.Г. и др. // Кокс и химия. 2009. №5. С. 27-30.
5. Петров И.Я., Допшак В.Н., Золотарев О.В. и др. // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2004. №4. С. 64-74.
6. Петров И.Я., Бяков А.Г., Золотарев О.В., Трясунов Б.Г. // Химия нефти и газа: Материалы V Международной конференции, Томск, 22-26 сентября 2003 г. – Томск: Изд-во Ин-та оптики и атмосферы СО РАН, 2003. С. 407-410.
7. Петров И.Я., Золотарев О.В., Трясунов Б.Г., Бяков А.Г. // Современные материалы и технологии – 2002: Сб. статей (Международ. науч.-техн. конф., Пенза, 29-31 мая 2002 г.) – Пенза, 2002. – С. 69-73.
8. Петров И.Я., Бяков А.Г., Допшак В.Н., Трясунов Б.Г. // Вестн. Кузб. гос. техн. ун-та. 2005. № 2. С. 120-129.
9. Clausen B.S., Topsøe H., Massoth F.E. Hydrotreating Catalysts. In: Catalysis. Science and Technology. V. 11. (J.R. Anderson and M. Boudart, Eds.). – Berlin: Springer-Verlag. 1996. P. 1-312.
10. Petrov I.Y., Tryasunov B.G., Byakov A.G., Sozinov S.A., Bryukhovetskaya L.V., Lyrshchikov S.Y., Berveno V.P. // EUROACAT-VII: 7<sup>th</sup> European Congress on Catalysis: A Key to a Richer and Cleaner Society. Book of Abstr., 28 Aug. – 1 Sept. 2005, Sofia (Bulgaria). 2005. P. 99.

## СИНТЕЗ И СТАБИЛИЗАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА И МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ

Б.А. Сечкарев, Л.В. Сотникова, Ю.Н. Дудникова, Е.В. Просвиркина, Ю.П. Сахарчук

*Данная работа посвящена разработке методик синтеза ультрадисперсных частиц серебра и меди методом химического восстановления из растворов их солей. Стабилизацию частиц металлов в растворе обеспечивали высокомолекулярными соединениями (ВМС), способными эффективно препятствовать агрегации частиц в растворе. Полученные ультрадисперсные системы исследовали методами электронной микроскопии, рентгенографического и спектрофотометрического анализа.*

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ультрадисперсные частицы металлов широко изучаются благодаря своим особым свойствам [1] и потенци-

альному применению в микроэлектронике, оптических, электронных, магнитных устройствах, а также использованию в роли катализаторов [2,3]. Особенным интересом пользуются материалы на основе ультрадисперсных