

## КАТАЛИЗАТОРЫ XXI ВЕКА

Э.А.ГРИГОРЯН, канд. хим. наук  
А.Г.МЕРЖАНОВ, академик, директор ИСМАН



Институт структурной макрокинетики  
и проблем материаловедения РАН

**Fundamental possibilities of the SHS-method for catalysts of various processes and catalyst carriers preparation are discussed in this report. SHS-technology has a number of advantages as compared with the current methods for catalysts and carriers preparation. An overview on catalytic properties of SHS-materials in comparison with traditional and industrial catalysts have been made.**

Темпы развития химической, нефтехимической и фармацевтической промышленности во многом определяются созданием новых эффективных катализаторов и применением прогрессивной технологии их приготовления. Открытие катализаторов полимеризации олефинов в середине XX века привело к развитию промышленности пластмасс, которые успешно заменили в разнообразной деятельности человека такие традиционные материалы, как металл, дерево, шерсть, хлопок и др. Появились новые материалы с привлекательными свойствами. В результате этого открытия человечество вошло в полимерный век. Нет сомнения, что только создание новых эффективных катализаторов позволит решить проблемы экономного использования истощающихся запасов углеводородного сырья – нефти, расширения сырьевой базы органической химии путем вовлечения огромных запасов природного газа, снижения энергозатрат при производстве удобрений и многих других полезных химических веществ, преобразования и использования солнечной энергии и, наконец, решения глобальных экологических проблем. Эти, и не только эти насущные проблемы придется решать ученым на заре XXI века для обеспечения технического прогресса.

Технологии приготовления многих катализаторов за последние 50–60 лет не претерпели существенных изменений. Практически все известные методы получения катализаторов являются многостадийными, низкопроизводительными, энергоемкими и экологически опасными процессами. Поэтому во многих странах мира активно развиваются работы по созданию принципиально новых катализаторов и прогрессивной технологии их приготовления. Среди многочисленных гетерогенных катализаторов, разрабатываемых в различных лабораториях мира, осо-

бый интерес представляют так называемые псевдометаллические или металлоподобные катализаторы на основе боридов, нитридов и других соединений переходных металлов. Эти соединения рассматриваются как перспективные катализаторы, обладающие высокой термо-коррозионной стойкостью, широким спектром физических, механических и химических свойств. Интерес к псевдометаллическим катализаторам, в частности, обусловлен сходством электронного строения и каталитической активности их с металлами. Это делает возможным замену дорогостоящих благородных металлов соответствующими соединениями  $d^2$ - $d^4$ -элементов (табл. 1). Например, карбид вольфрама (WC) изоэлектронен с платиной и проявляет те же каталитические свойства. Возможность варьирования (в процессе синте-

Таблица 1

*Псевдометаллические соединения\*,  
изоэлектронные d-элементам*

Орбиталь	$d^5$	$d^6$	$d^7$	$d^8$	$d^9$
3	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	TiB	TiC VB	TiN VC CrB	TiX** VN CrC MnB	VX CrN MnC FeB
4	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	ZrB	ZrC NbB	ZrN NbC MoB	ZrX NbN MoC TcB	NbX MoN TcC RuB
5	Re	Os	Ir	Pt	Au
	HfB	HfC TaB	HfN TaC WB	HfX TaN WC ReB	TaX WN ReC OsB

\* Эффективная технология получения псевдометаллических соединений известна не для всех вышеупомянутых соединений

\*\* Халькогениды

за) состава карбидов, нитридов, боридов и других соединений переходных металлов позволяет регулировать их каталитические свойства.

Несмотря на весьма привлекательные каталитические свойства металлоподобных соединений, их применение в каталитических процессах существенно ограничено из-за малодоступности, сложности и многостадийности синтеза традиционными методами.

Важную роль в создании принципиально новых псевдометаллических, интерметаллических, металлических, оксидных и других катализаторов и носителей, а также коренной перестройке технологии их получения призвана сыграть созданная в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН (ИСМАН) прогрессивная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) неорганических соединений.

В статье показаны принципиальные возможности использования метода СВС для приготовления катализаторов и носителей, а также предпринята попытка обобщить известные в настоящее время результаты по исследованию каталитических свойств различных продуктов СВС в сравнении с промышленными катализаторами\*.

### **Принципиальные возможности применения метода СВС для приготовления катализаторов и носителей**

С помощью СВС можно осуществить безотходный одностадийный химический синтез неорганических соединений (боридов, карбидов, силицидов, нитридов, фосфидов, оксидов, халькогенидов, гидридов, интерметаллидов и др.) с высокой степенью превращения. Традиционные печные методы получения указанных веществ не выдерживают конкуренции с методом СВС, так как они энергоемки, малопроизводительны и не всегда обеспечивают высокую степень превращения и нужное качество материала. Другие химические методы синтеза этих соединений, как правило, многостадийны, сложны и экологически нечисты. Основные преимущества метода СВС (открыт А.Г.Мержановым, И.П.Боровинской и В.М.Шкиро в 1967 г.): незначительные внешние энергетические затраты, простота оборудования, быстрота процесса (реакции протекают за считанные секунды), высокая производительность, чистота продуктов и безотходность процесса.

\* Авторы выражают благодарность Г.Н.Менчиковой за помощь в подготовке статьи.

Кроме того, метод СВС позволяет решать такие тонкие синтетические задачи, как получение нестехиометрических фаз повышенной чистоты, прямой синтез многокомпонентных твердых растворов, синтез метастабильных фаз и промежуточных продуктов и др. Кубическая модификация нитрида тантала, обладающая аномально высокой микротвердостью, впервые была получена в процессе СВС.

СВС-продукты обладают более высокой степенью чистоты, чем исходные компоненты, из-за испарения летучих примесей при высоких температурах. Физические свойства продуктов СВС (твердость, прочность, износостойкость и др.) значительно отличаются от свойств продуктов, синтезированных другими методами. Улучшение физико-механических свойств материалов обусловлено уникальностью СВС-процесса. Известно, что в ходе синтеза уменьшается размер зерна, что, соответственно, приводит к дальнейшему увеличению прочности, а также существенно улучшает сопротивление материала термическому удару. Еще одна особенность СВС-процесса – высокие скорости нагревания и остывания – создает условия для получения неравновесных фаз и закаливания материала, приводящие к модификации их свойств. Более полное сопоставление строения и свойств продуктов СВС с аналогичными соединениями, полученными другими методами, приводится в обзорных статьях А.Г.Мержанова, опубликованных в отечественных и зарубежных журналах (*Успехи химии*, 1975. Т.45, № 5; *International Journal of SHS*, 1997. Т.6, № 4).

Продукты СВС характеризуются разнообразными и ценными физическими свойствами. Среди них есть соединения, обладающие очень высокой температурой плавления (до 4300 К), жаростойкостью, высокой твердостью и износостойкостью, сверхпроводимостью, диэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, низкими значениями коэффициента трения в воздухе, повышенной химической стойкостью и т.д. Многие из указанных свойств СВС-материалов особенно ценны для создания принципиально новых носителей для катализаторов.

Привлекательность СВС-метода заключается еще и в том, что он открывает уникальную возможность формирования изделия заданной формы (цилиндрической, сферической и более сложной) и размера в процессе синтеза.

Метод открывает широкие перспективы в решении проблемы создания каталитических блоков из коррозионно- и жаростойких материалов с высокими механическими характеристиками.

Особый интерес представляют пористые СВС-изделия и материалы, которые могут быть использованы в качестве носителей ( в том числе блочных)

катализаторов. Разработана технология получения пористых материалов и изделий из различных неорганических соединений (карбидов, боридов, силицидов, оксидов переходных металлов) и композиций на их основе. Общая пористость поддается регулированию в пределах 5 – 85 % путем варьирования условий синтеза, при этом доля открытых пор в некоторых случаях достигает 99,7%. Установлено, что пористость в конечном СВС-продукте всегда больше, чем в исходном материале. В случае, когда один из исходных компонентов плавится в волне горения (например, в системах Ti+C, Ti+2B, Mo+2Si и т.д.), образуются пористые материалы с двойной структурой: имеются большие поры, равномерно перемежающиеся с матрицей, и малые, заключенные внутри матрицы. Размер пор поддается регулированию в ходе синтеза (от 5 до 250 мкм) путем изменения основных параметров процесса или применения специальных вспучивающих добавок. По сравнению с аналогичными материалами, полученными традиционными методами, пористые СВС-материалы имеют более высокую (на порядок) механическую прочность и жароустойчивость (А.Г.Мержанов: *Сб. Физическая химия. Современные проблемы.* – М., 1983).

Удельная поверхность также регулируется в ходе синтеза. В настоящее время получены материалы с удельной поверхностью до нескольких десятков квадратных метров на грамм. Однако можно надеяться, что целенаправленное развитие метода СВС позволит получить материалы с более развитой поверхностью.

Уникальные возможности открывает метод СВС для нанесения металлов и их соединений на поверхность пористых, в том числе СВС-материалов, например путем добавления некоторых металлов в исходную шихту. Таким методом были получены, в частности, пористые каркасы из карбида титана с нанесенным на поверхность пор металлическим никелем или кобальтом. Было показано, что в условиях синтеза TiC никель и кобальт не образуют карбиды и полностью выходят на поверхность. Особый интерес представляет технология газотранспортных СВС-покрытий, когда на различные поверхности наносятся тонкие однородные покрытия, для чего в СВС-шихту вводят газотранспортные добавки. В ходе процесса осуществляется газотранспортный перенос реагентов к поверхности, на которой происходит химическая реакция с образованием целевого СВС-продукта в виде покрытия. Совмещая различные носители и регулируя состав шихты, стадийность ее реагирования, можно в ходе одного процесса получить сложные многокомпонентные и многослойные покрытия. Толщина покрытия из различных СВС-про-

дуктов (бориды, оксиды, интерметаллиды и др.) поддается регулированию в пределах 5-150 мкм. Характерно, что в большинстве случаев в этой технологии не существует проблемы адгезии покрытия к подложке из-за образования градиентных переходных слоев.

Таким образом, созданная учеными ИСМАН прогрессивная технология получения широкого класса неорганических пористых материалов открывает принципиально новый путь приготовления катализаторов, носителей и каталитических блоков. Естественно, СВС-материалы далеко не во всех случаях могут успешно конкурировать с традиционными катализаторами и носителями, хотя, многие из них проявляют каталитические свойства в самых различных процессах. Задача заключается в выявлении возможности применения СВС-технологии и материалов в тех каталитических процессах, в которых существующие катализаторы и носители не обеспечивают необходимого уровня прогресса.

### Псевдометаллические СВС-катализаторы

Традиционные методы получения псевдометаллических катализаторов на основе боридов, карбидов и нитридов обычно многостадийные, энергоемкие и экологически небезопасные. В отличие от традиционных методов, процессы получения металлоподобных соединений в условиях СВС высокопроизводительные, энергосберегающие и экологически безопасные. Рассмотрим каталитические свойства некоторых псевдометаллических продуктов СВС.

#### Боридные катализаторы

В настоящее время хорошо развита технология получения боридов переходных металлов СВС-методом. В частности, широко исследованы закономерности синтеза диборидов TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, VB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub>, моноборидов TiB, VB, NbB, TaB, а также V<sub>3</sub>B<sub>2</sub>, Nb<sub>3</sub>B<sub>2</sub> и однофазных твердых растворов различных диборидов переходных металлов, например TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>-MoB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> (Боровинская И.П. и др. // *Физика горения и взрыва*, 1974. Т.1; 1977. Т.3). Характерной особенностью СВС-боридов является высокая степень их чистоты (содержание свободных элементов не более 0,2 масс.%).

Боридные катализаторы находят все большее применение в реакциях селективного гидрирования, окисления, гидроочистки нефти, масел и др. (Григорян Э.А. и др. *Перспективы применения СВС в технологии приготовления катализаторов.* М.: ИТЦ Инфорттехника, 1991; Grigoryan E.H. *International Journal of SHS*, 1997. Т.6, № 3).

Таблица 2

**Скорости расходования бензальдегида и накопления оксида нонена-1 при совместном их окислении ( $T = 90^\circ\text{C}$ )**

Катализатор	$W \cdot 10^3 \text{ M} \cdot \text{c}^{-1}$		Селективность, %
	Расходование бензальдегида	Накопление оксида нонена-1	
Без катализатора	0,67	0,22	33
TiB <sub>2</sub>	0,93	0,47	52
NbB <sub>2</sub>	1,15	0,60	58
MoB	0,08	0,03	34
MoS <sub>2</sub>	0,25	0,15	60

Каталитические способности СВС-соединений, в частности боридов Ti, Nb, Mo, впервые были показаны в исследованиях еще в 1978 г. (Э. А. Блюмберг и др.).

Дибориды титана и ниобия (TiB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>), полученные СВС-методом, проявляют высокую каталитическую активность в процессе совместного окисления нонена-1 и бензальдегида с образованием оксида нонена и бензойной кислоты (табл. 2).

Скорость  $W$  и селективность  $S$  эпексидирования нонена-1 коррелируют с акцепторной способностью металлов (заряд металла на поверхности,  $n_{\text{Me}}$ ) СВС-катализаторов (Блюмберг Э.А. и др. // *Нефтехимия*, 1982):

$$\begin{aligned} n_{\text{Mo}} &\ll n_{\text{Ti}} < n_{\text{Nb}} \\ W_{\text{MoB}} &< W_{\text{TiB}_2} < W_{\text{NbB}_2} \\ S_{\text{MoB}} &< S_{\text{TiB}_2} < S_{\text{NbB}_2} \end{aligned}$$

Соединения MoB<sub>2</sub> и CoB, полученные СВС-методом, ускоряют жидкофазное окисление изобутана в среде ацетонитрила при температуре 135-150 °C и давлении 4,9 МПа (50 атм) (Блюмберг Э.А. и др. // *Нефтехимия*, 1978. Т.18, № 6). В этом случае селективность конверсии изобутана до третбутилгидропероксида и третбутанола (табл. 3) сохраняется до значительной степени (40%).

Было показано, что бориды Co, Mo, Zr и Nb, полученные методом СВС, проявляют каталитическую активность в реакции разложения гидроперекиси тре-

тичного бутила (ГПТБ). Так, конверсия ГПТБ за 2 ч в хлорбензольном растворе при температуре 67,5 °C в отсутствие катализатора достигала 8%, в присутствии NbB<sub>2</sub> (78 г/л) – 18%; MoB<sub>2</sub> (35 г/л) – 26%; ZrB<sub>2</sub> (88 г/л) – 34%; CoB (77 г/л) – 54%. Способ получения метакриловой кислоты (разработан Э.А.Блюмбергом и др.) основан на использовании в качестве катализаторов боридов, карбидов или нитридов Al, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, также полученных СВС-методом. При этом селективность по метакриловой кислоте достигает 83%, степень конверсии  $\alpha$ -метилакролеина 45-50% за 4 ч.

В присутствии бориды титана (TiB<sub>2</sub>) происходит окисление стирола кислородом в хлорбензоле при температуре 120 °C с образованием 33 мол.% оксида стирола (в расчете на прореагировавший стирол) со степенью конверсии 30 мол.% (в опытах без катализатора выход оксида стирола 18 мол.%), а при степени конверсии 60 мол.% выход ( $Y$ ) равен 37 мол.% (в опытах без катализатора  $Y = 28$  мол.%). Выход бензальдегида составил 46 мол.% при степени конверсии 30 мол.%, причем в опытах без катализатора  $Y = 57$  мол.%, а при степени конверсии 60 мол.% выход бензальдегида составил 37 мол.%, при этом в опытах без катализатора  $Y = 51$  мол.% (Блюмберг Э.А. и др.: *Доклады АН СССР*, 1980; *Журнал физической химии*, 1981).

Особенно интересны результаты, исследования каталитической активности СВС-гексаборида пентана и кальция (LaCaB<sub>6</sub>), полученного С.С.Мамяным, в процессе окислительного сочетания метана до этилена. В табл. 4 приведены селективности этих катализаторов по этилену и C<sub>2</sub>-углеводородам, а также выход целевых продуктов дегидродимеризации метана. Легко убедиться, что MgO, содержащие СВС-гексабориды металлов, проявляют высокую активность и селективность в процессе получения этилена.

Промотирование LaCaB<sub>6</sub> с помощью Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и хлористого натрия позволяет существенно увеличить селективность и выход C<sub>2</sub>-углеводородов.

Таблица 3

**Начальные скорости окисления изобутана,  $\text{M} \cdot \text{ч}^{-1}$  (давление 5 МПа, растворитель – ацетонитрил)**

Катализатор	Навеска, М	Температура, °C	
		135	150
MoB <sub>2</sub>	0,25	0,34	0,73
	2,5	-	1,96
CoB	0,25	0,40	1,29
	2,5	-	0,74
Без катализатора	-	0,24	0,49



Таблица 4

**Каталитические свойства СВС- боридов при окислительной дегидродимеризации метана**  
( $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 5 : 1$ ,  $\tau = 6\text{ с}$ )

Катализатор	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Степень конверсии метана, %	Селективность, %		Выход (на $\text{CH}_4$ ), %	
			$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2+$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2+$
$\text{LaB}_6$	2,1	–	–	–	–	–
$\text{CaB}_6$	4,3	–	–	–	–	–
$\text{MgO}$	16,0	29,7	24,0	42,3	7,2	13,4
$\text{LaCaB}_6 - \text{MgO}$	8,2	22,4	46,3	66,3	10,4	14,8
$\text{SmCaB}_6 - \text{MgO}$		24,8	51,2	61,3	13,7	16,4
$\text{LaBaB}_6 - \text{MgO}$		24,3	48,4	56,7	11,8	13,8
$\text{LaCaB}_6 - \text{MgO} / \text{Mn}_3\text{O}_4 - \text{NaCl}$	7,4	28,0	60,1	73,0	16,8	20,8

Характерной особенностью СВС-гексаборидных катализаторов является их высокая стабильность при эксплуатации во времени. На рис.1 представлены зависимости степени конверсии метана и выхода  $\text{C}_2$ -углеводородов во времени в присутствии СВС-катализаторов ( $\text{LaCaB}_6 \cdot \text{MgO}$ ) в сравнении с обычным катализатором ( $\text{MgO}$ ). Снижение активности обычного катализатора ( $\text{MgO}$ ) обусловлено спеканием катализатора в ходе процесса, что приводит к снижению удельной поверхности. В случае СВС-катализатора, в ходе каталитического процесса удельная поверхность практически не меняется и поэтому активность не снижается (патенты РФ).

### Карбидные катализаторы

Карбиды переходных металлов являются одним из основных продуктов СВС. Синтезированы карбиды предельного состава  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{HfC}$ ,  $\text{NbC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{WC}$  и др., «полукарбиды»  $\text{Nb}_2\text{C}$ ,  $\text{Ta}_2\text{C}$  и др. Применение метода СВС позволяет также решать задачу прямого синтеза нестехиометрических карбидов, например, можно получить ряд соединений состава  $\text{TiC}_x$ ,  $\text{ZrC}_x$  ( $x = 0,6 \div 0,99$ ) и др. Кроме того, разработана технология получения твердых растворов на основе карбидов переходных металлов ( $\text{TiC-Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{TiC-Mo}_2\text{C}$ ,  $\text{TiC-WC}$ ,  $\text{TiC-ZrC}$ ,  $\text{TiC-WC-Mo}_2\text{C}$ ) или неметаллических карбидов ( $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$  и др.). Процесс получения СВС карбидов легко протекает в вакууме или инертном газе. В оптимальных условиях получают высококачественные карбиды с содержанием свободного углерода и примесного кислорода  $< 0,1$  масс. %.

Карбиды переходных металлов проявляют каталитические свойства как в окислительных, так и восстановительных процессах, а также в фото- и электрокатализе. Наибольшее применение в катализе находят карбиды вольфрама ( $\text{WC}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ ), молибдена ( $\text{Mo}_2\text{C}$ ), а в последнее время также титана и тантала ( $\text{TiC}$  и  $\text{TaC}$ ). Большим достоинством карбидов являются их уникальные физические свойства: чрезвычайно высокая температура плавления, близкие к металлической термо- и электропроводность, парамагнетизм. Кроме того, карбиды молибдена и вольфрама проявляют высокую каталитическую активность, близкую к металлическим катализаторам, и могут служить перспективной заменой благородных металлов (Григорян Э.А. и др. *Перспективы применения СВС в технологии приготовления катализаторов.* – М.: НТЦ Информтехника, 1991; Grigoryan E.H. *International Journal of SHS*, 1997. Т.6, № 3).

Окисление водорода на карбидах титана  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiC}_{0,8}$ ,  $\text{TiC}_{0,6}$ , полученных методом СВС, исследовали Ц.К.Оганесян, Г.С.Гукасян, А.Б.Налбандян. Пока-

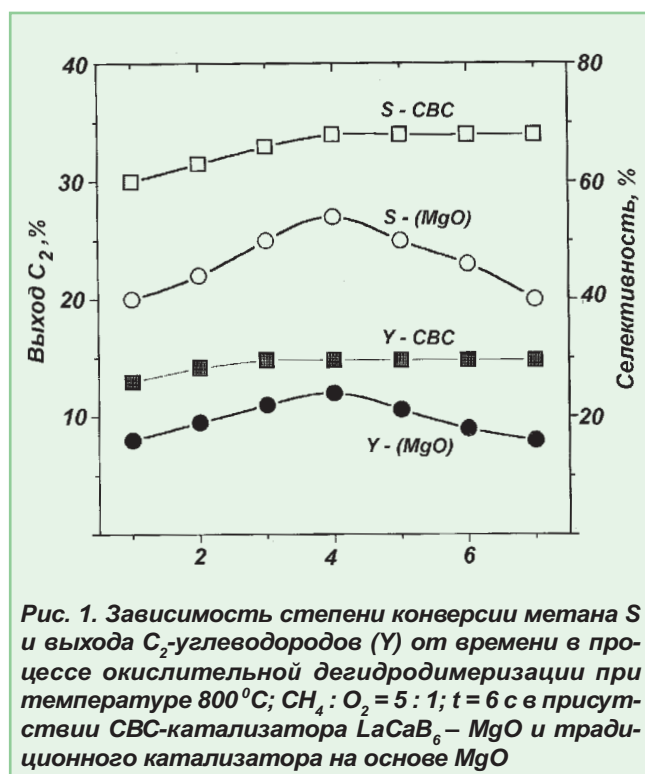


Таблица 5

**Выход продуктов окисления стирола, мол.% от прореагировавшего стирола  
( $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , растворитель – хлорбензол)**

Продукт	Степень конверсии, мол.%	Выход, мол.%		
		Без катализатора	Катализатор	
			TiC	модифиц. TiC
Окись стирола	30	18	18	40
	60	28	45	50
Бензальдегид	30	57	40	22
	60	51	41	20

зано, что каталитическая активность карбидов титана растет с увеличением дефицита углерода в карбидной подрешетке:  $\text{TiC}_{0,6} > \text{TiC}_{0,8} > \text{TiC}$ . Энергия активации окисления водорода в присутствии  $\text{TiC}_{0,6}$  равна  $\sim 67$  кДж/моль.

Карбид титана катализирует окисление стирола кислородом в среде хлорбензола при температуре  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В некоторых экспериментах поверхность карбида титана модифицировалась обработкой бензальдегидом, этилацетатом и 2-метил-6-аминогептанолом при температуре  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В присутствии СВС-катализаторов (табл. 5) селективность увеличивается и выход целевого продукта (оксида стирола) растет, а выход побочного продукта (бензальдегида) падает. Методом РФЭС показано, что соотношение  $\text{C/Ti}$  возрастает на поверхности карбида титана и скорость окисления симбатно меняется с соотношением  $\text{C/Ti}$ .

Модифицированный карбид титана становится значительно более эффективным в реакции эпокси-дирования стирола. Образование супертонкого полимерного слоя значительно уменьшается вследствие предварительной обработки катализаторов основаниями Льюиса, что приводит к увеличению скорости реакции.

### Нитридные катализаторы

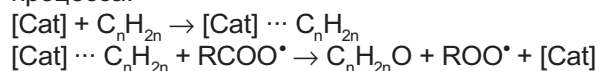
Синтез нитридов из элементов занимает особое место в СВС-технологии. Нахождение исходных компонентов в разных фазах (твердой и газовой) создавало серьезные затруднения для достижения полноты превращения и получения однородных нитридов. Получение качественных продуктов этого класса стало возможным только в результате создания теории фильтрационного синтеза, позволяющей определить совокупность критериев, обеспечивающих оптимальные условия синтеза. В настоящее время синтезированы: мононитриды  $\text{TiN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{TaN}_{\text{гекс}}$ ,  $\text{TaN}_{\text{куб}}$  и др.; «полунитриды»  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{Ta}_2\text{N}$  и др.; нестехиометрические нитриды  $\text{TiN}_x$  ( $x=0,5-0,98$ ),  $\text{ZrN}_x$  ( $0,56-0,98$ ),  $\text{HfN}_x$  ( $0,8-0,9$ ),  $\text{NbN}_x$  ( $0,86-1,02$ ),  $\text{TaN}_x$  ( $0,9-1,2$ ) и др.; однофазные твердые растворы азота в металлах  $\text{TiN}_x$  ( $0,08-0,32$ ),  $\text{ZrN}_x$  ( $0,22-0,4$ ) и др.; неметалли-

ческие нитриды  $\text{BN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  и др. Направление синтеза можно регулировать давлением азота и инертного газа, временем остывания и т. д. При синтезе нитридов из элементов не происходит восстановления оксидных пленок (как в случае синтеза карбидов), поэтому содержание кислорода в нитридах иногда достигает 0,5 масс. %. Тонкий синтез более чистых нитридов можно осуществлять с применением в качестве реагента в СВС-процессах таких твердых носителей азота, как азид аммония и азид натрия (Боровинская И.П. и др. // Порошковая металлургия, 1978. Т.11; Доклады АН СССР, 1972. Т.204, № 2; 1976. Т.231, № 4).

Нитриды металлов являются перспективными катализаторами для многих крупнотоннажных промышленных производств: синтеза и окисления аммиака, Фишера-Тропша и т. д. (Григорян Э.А. и др. Перспективы применения СВС в технологии приготовления катализаторов. – М.: НТЦ Информтехника, 1991; Grigoryan E.H. International Journal of SHS, 1997. Т.6, № 3).

При исследовании процесса окисления аммиака (В.В. Барелко и др.) были использованы нитриды  $\text{TiN}$ ,  $\text{TaN}$ ,  $\text{NbN}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrN}$ ,  $\text{HfN}$ ,  $\text{BN}$ , карбонитрид титана  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ , карбиды  $\text{TiC}$ ,  $\text{TaC}$ ,  $\text{TiC-WC}$  и ряд других соединений, полученных методом СВС. Обнаружено, что в присутствии некоторых СВС-продуктов аммиак окисляется в автоколебательном режиме.

Показано (Э.А. Блюмберг и др.), что нитриды титана и ниобия ( $\text{TiN}$ ,  $\text{NbN}$ ), полученные СВС-методом, проявляют также высокую каталитическую активность в процессе совместного окисления нонена-1 и бензальдегида с образованием оксида нонена и бензойной кислоты (Блюмберг Э.А. и др. // Нефтехимия, 1981; Кинетика и катализ, 1982). С ростом акцепторной способности поверхности катализатора возрастает сорбция нуклеофильной молекулы олефина, что приводит к росту скорости окислительного процесса:



СВС-метод открывает новые перспективы в решении проблемы создания каталитических блоков,

в том числе сотовой структуры, из коррозионно- и жаростойких материалов с высокими механическими характеристиками.

Комплекс всех этих свойств, наряду с преимуществами самого СВС-процесса, открывает широкие перспективы для создания принципиально новых каталитических блоков, которые особенно интересны с точки зрения использования их в качестве нейтрализаторов выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС).

К катализаторам нейтрализации выхлопных газов автотранспорта предъявляются особые требования. С одной стороны, они должны эффективно окислять примесные количества монооксида углерода и углеводородов и одновременно восстанавливать оксиды азота при переменных объемной скорости, составе газового потока и температуре, сохраняя высокую каталитическую активность при длительной эксплуатации. С другой стороны, они должны обладать комплексом свойств, обеспечивающих необходимую прочность, тепло- и массообмен, термостойкость и прочие качества для стабильной и эффективной работы нейтрализаторов. В литературе имеются сведения о различных конструкциях нейтрализаторов, в которых применяется широкий круг материалов и форм носителей и различные по природе каталитически активные фазы. Практически все известные катализаторы нейтрализации выхлопных газов имеют определенные недостатки (применение дорогостоящих благородных металлов, малодоступных природных материалов для носителей; многостадийная, энергоемкая и экологически нечистая технология приготовления; низкие эксплуатационные характеристики и т.д.).

В ИСМАН разработана (И.П. Боровинская и др.) технология получения оксинитридной СВС-керамики в виде порошков, гранул и блоков сотовой структуры. Оксинитридная СВС-керамика в виде порошка (с удельной поверхностью  $S_{уд} = 26,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), гранул ( $S_{уд} = 1,27 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и блоков сотовой структуры ( $S_{уд} = 5 \text{ м}^2/\text{г}$ , диаметр 34 мм, размер ячеек  $1,0 \times 1,0 \text{ мм}$ , толщина стенки 0,1 мм, прочность на сжатие  $24,5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$  или  $250 \text{ кг/см}^2$ , термостойкость  $1300^\circ\text{C}$ ) была исследована в качестве катализатора для нейтрализации таких вредных соединений, как окись углерода, окись азота и углеводороды. Идентичная выхлопным газам ДВС модельная газовая смесь ( $1-10\% \text{ CO}$ ;  $1-1,5\% \text{ C}_3\text{H}_8$  или  $\text{CH}_4$ ;  $0-0,44\% \text{ NO}$ ;  $3-20\% \text{ O}_2$ ; остальное  $\text{N}_2$ ) нагревалась до  $100 - 750^\circ\text{C}$  и пропусклась через трубчатый реактор, содержащий катализатор, с объемной скоростью  $(6 - 100) \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ .

Полное окисление окиси углерода и пропана наблюдалось в интервале температур  $200 - 500^\circ\text{C}$ , в зависимости от условий (рис. 2). Температура полного окисления окиси углерода и пропана может быть снижена на  $100-150^\circ\text{C}$  за счет изменения содержания связанного кислорода в керамике.

Было показано, что компоненты газовой смеси в значительной степени воздействуют друг на друга во время процесса нейтрализации. Обнаружено, что продукты окисления углеводородов заметно влияют на восстановление окиси азота. Степень конверсии окиси азота существенно зависит также от объемной скорости газовой смеси (рис.3).

Иммобилизация оксидов переходных металлов (Co, Ni, Cr, Fe) или их смесей на носитель из оксинитридной керамики позволяет осуществить полное

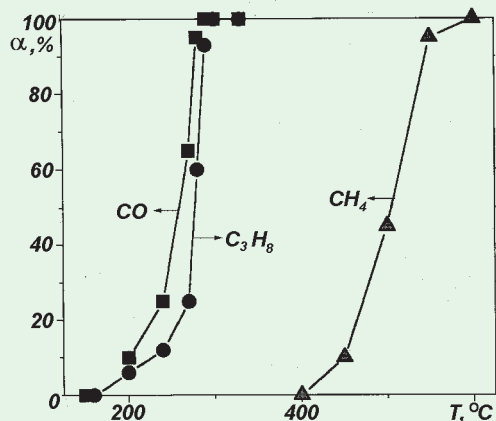


Рис.2. Зависимость степени конверсии для газовой смеси, содержащей 1% CO, 1% CH<sub>4</sub>, 1% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, от температуры в присутствии порошковой оксинитридной СВС-керамики ( $W=18 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ )

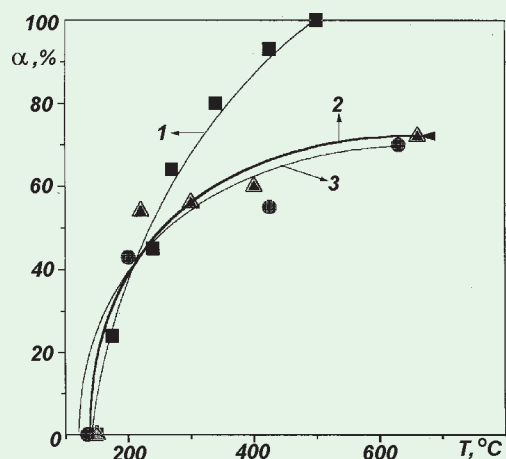


Рис.3. Степень конверсии NO в газовой смеси, содержащей 2% CO, 2% CH<sub>4</sub>, 0,4% NO, 6% O<sub>2</sub>, при различных объемных скоростях (W): 1 –  $W=1 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ ; 2 –  $W=4 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$  и 3 –  $W=6 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$

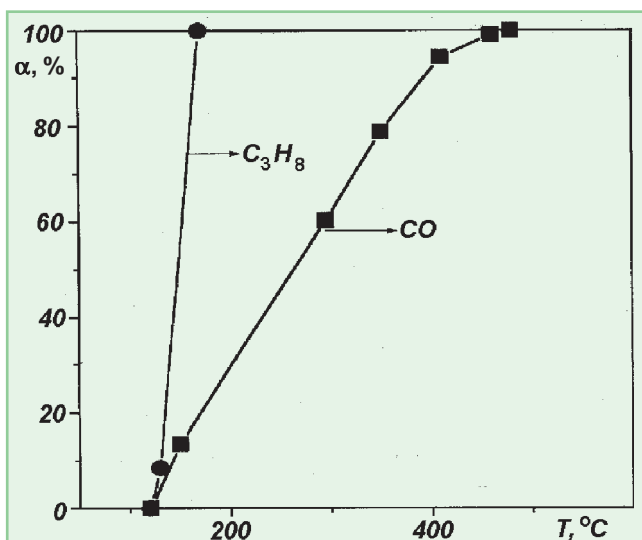


Рис.4. Зависимость степени конверсии CO и C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> от температуры в присутствии СВС-катализатора в виде блока сотовой структуры с нанесенными оксидами Со и Ni; W=10·10<sup>3</sup> ч<sup>-1</sup>

окисление пропана при температуре 125-175 °С (рис. 4).

Исследовалось также влияние различных модифицирующих добавок (NH<sub>4</sub>Cl, щелочно- и редкоземельные металлы и т.д.) на каталитические свойства оксинитридной СВС-керамики. В некоторых случаях каталитическая активность возрастала и температура полного окисления снижалась на 100 °С.

Как оказалось, оксинитридная СВС-керамика проявляет высокую стойкость к термическому удару (нагревание до температуры 1300 °С с последующим охлаждением холодной водой) и коррозии. Проверка блоков сотовой структуры на стойкость к воздействию газообразной смеси, содержащей двуокись серы и водяные пары, в воздухе в течение 1000 ч при температуре 1000 °С не выявила каких-либо заметных изменений на поверхности керамики. Оксинитридные СВС-катализаторы проявляют высокую стабильность при длительных и повторных испытаниях (патенты РФ; Grigoryan E.H., et.al., International

Journal of SHS, 1992. Т.1, № 1; 1997. Т.6, № 4; Григорян Э.А. и др. // Машиностроитель, 1997, № 11).

Таким образом, оксинитридные СВС-катализаторы практически не уступают по активности катализаторам, содержащим драгоценные металлы. Будучи более дешевыми, керамические СВС-катализаторы вполне могут конкурировать с уже действующими катализаторами для очистки выхлопных (ДВС) и других отходящих газов (например выбросы электростанций и т.п.).

### Металлические катализаторы

СВС-методом синтезирован ряд интерметаллидов, включающий TiAl, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, FeAl<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, GeAl<sub>2</sub>, Ge<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>Al, Nb<sub>3</sub>Al, NbAl<sub>3</sub>, NbGe<sub>2</sub>, MoAl<sub>2</sub>, WAl<sub>4</sub>, NiTi, CoTi и др. (Маслов В.М. и др. // Физика горения и взрыва, 1976. Т.5; 1981. Т.3; Итин В.И. и др. // Порошковая металлургия, 1980. Т.5; Физика горения и взрыва, 1981. Т.3).

Интерметаллиды сами по себе являются эффективными катализаторами в процессах гидрирования, гидроочистки, гидрокрекинга и т.д., проявляют при этом высокую стабильность. Кроме того, интерметаллиды успешно используются для получения скелетных металлических катализаторов типа Ренея (Григорян Э.А. и др. Перспективы применения СВС в технологии приготовления катализаторов. – М.: НТЦ Информтехника, 1991).

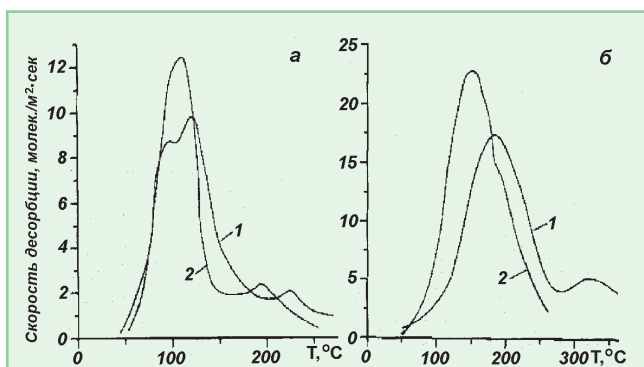
Исследована каталитическая активность и селективность скелетных никелевых катализаторов, приготовленных выщелачиванием алюминия из алюминидов никеля, полученных методом СВС, по сравнению с обычными катализаторами типа Ренея. В Томском филиале ИСМАН были синтезированы интерметаллиды с различным содержанием алюминия (30-60 масс.%). Активность СВС-катализаторов возрастает с увеличением доли NiAl<sub>3</sub> в исходном интерметаллиде. Наиболее высокую активность в гидрировании гексена-1 проявили СВС-катализаторы, полученные из интерметаллидов, содержащих 58 % Al. Как видно из табл. 6, активность СВС-катализатора в 2-3 раза выше активности традиционного катали-

Таблица 6

Каталитические свойства скелетных никелевых катализаторов, полученных СВС и традиционными методами, при гидрировании гексена-1

Тип катализатора	Исходный сплав		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Удельная активность, мл Н <sub>2</sub> /мин. м <sup>2</sup>
	Химический состав, %	Физический состав		
Традиционный	Ni - 50	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	90	1,4 - 1,7
	Al - 50	NiAl <sub>3</sub>		
СВС	Ni - 42	NiAl <sub>3</sub>	70	4,0 - 5,2
	Al - 58	Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>		
		Al – следы		





**Рис. 5. Спектры ТПД выделения водорода с поверхности:** 1 – никелевого СВС-катализатора; 2 – традиционного катализатора никель-Ренея; а – после промывки спиртом; б – после обработки гексеном-1

затора. Удельная поверхность скелетного никелевого катализатора, полученного из СВС-интерметаллидов, увеличивается в ходе гидрирования с 56 до 86 м<sup>2</sup>/г, что приводит к росту каталитической активности.

Коэффициенты миграции двойной связи и изомеризации олефинов практически одинаковы для СВС- и традиционных катализаторов. Селективность СВС-катализатора в реакции гидрирования коричневого альдегида мало отличается от селективности традиционного NiR (патент РФ).

Спектры термопрограммированной десорбции (ТПД) водорода существенно отличаются для обоих типов катализатора, основным отличительным моментом для которых после промывки спиртом является существенное увеличение интенсивности пика ( $T_{\text{макс.}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и сдвиг высокотемпературного пика в область еще более высоких температур (230 °C) с уменьшением интенсивности (рис. 5, а). Спектры ТПД водорода с поверхности исследуемых катализаторов сильно отличаются также после промывки водой и обработки гексеном-1 (рис. 5, б). Очевидно, появление в спектрах ТПД низкотемпературного интенсивного пика ( $T_{\text{макс.}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) обусловлено

увеличением числа центров сорбции водорода на поверхности катализаторов, полученных методом СВС. Возможно, что именно с этим связана более высокая каталитическая активность скелетного никелевого катализатора, полученного из СВС-интерметаллидов (Grigoryan E.H. *International Journal of SHS*, 1997. Т.6, № 3).

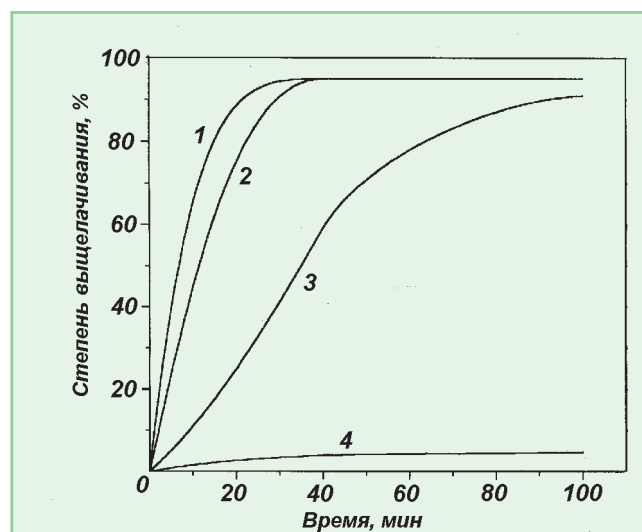
Известно, что состав и структура исходного сплава (ИС) оказывают большое влияние на активность получаемых железных скелетных катализаторов. Изучение динамики выщелачивания сплавов, приготовленных методами СВС и индукционной плавки (Пл), подтвердило это положение. Сплавы, полученные по методу СВС, реагируют со щелочью более активно, чем образцы, полученные методом индукционной плавки. Из образцов, полученных методом СВС, основная часть алюминия удаляется за 20 мин (рис. 6). В то же время для удаления такого количества алюминия из сплавов, приготовленных методом индукционной плавки, требуется в лучшем случае 100 мин. Фазовый состав исходных сплавов и полученных катализаторов приведен в табл. 7. Поскольку СВС (СВС-Кат) и плавленные (Пл-Кат) образцы с одинаковым содержанием Al имеют близкий фазовый состав, то различие в реакционной способности их при взаимодействии со щелочью связано, вероятно, с различной текстурой сплавов. Наибольшей каталитической активностью обладают образцы, приготовленные из СВС-интерметаллидов (табл. 8). Их активность в начале испытаний сравнима с активностью промышленного катализатора марки СА-1.

Однако в ходе реакции активность железных скелетных катализаторов снижается. По-видимому, это

Таблица 7

**Фазовые составы исходных сплавов и катализаторы на их основе для синтеза аммония**

Образец	Фазовый состав	
	Исходные сплавы	Катализаторы
СВС-Кат-1	FeAl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ИС- следы
СВС-Кат-2	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> , FeAl <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ИС - следы
СВС-Кат-3	FeAl <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ИС - следы
Пл-Кат-2	FeAl <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>
Пл-Кат-3	Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub> , FeAl <sub>2</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeAl <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>



**Рис. 6. Зависимость степени выщелачивания алюминия из исходных сплавов от времени:** 1 – СВС-Кат-1; 2 – СВС-Кат-2; 3 – Пл-Кат-2; 4 – Пл-Кат-3

Таблица 8

**Активность различных катализаторов в синтезе аммиака ( $p=29,4$  МПа)**

Катализатор	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г		Выход NH <sub>3</sub> , %, при температуре, °С			
		Не восстановленные	После опыта	550	500	450	400
СВС-Кат-1	10000	19	14	20,1	14,2	9,1	6,6
СВС-Кат-2	10000	28	20	17,8	14,6	8,9	6,2
СВС-Кат-3	10000	16	17	17,2	14,2	8,6	6,4
СА-1	10000	1	10	17,2	21,6	20,3	17,2
Пл-Кат-2	30000	7	4	6,2	3,8	1,7	0,7
Пл-Кат-3	30000	8	5	7,8	6,0	2,8	1,0
СА-1	30000	1	10	14,6	14,4	16,1	11,1

объясняется спеканием образцов, что подтверждается уменьшением их удельной поверхности. У восстановленных образцов она достигала 40 м<sup>2</sup>/г, после испытаний в синтезе аммиака величина удельной поверхности составляла  $\approx 15$  м<sup>2</sup>/г (табл. 8). Таким образом, проводить процесс синтеза аммиака с использованием железных скелетных катализаторов целесообразно при возможно более низких температурах.

Энергии активации, рассчитанные по константам скорости реакции в области температур 400 – 500 °С в присутствии плавленных катализаторов существенно выше (245 – 250 кДж/моль), чем для традиционных катализаторов синтеза аммиака (~170 кДж/моль). Для СВС-образцов величина кажущейся энергии активации (175 – 185 кДж/моль) совпадает с литературными данными для обычных железосодержащих катализаторов синтеза аммиака.

Таким образом, метод приготовления сплавов оказывает существенное влияние на свойства железных скелетных катализаторов синтеза аммиака. Катализаторы, полученные из Fe-Al-сплавов, приготовленных методом СВС, сравнимы по активности с промышленным катализатором СА-1 в процессе синтеза аммиака. Различия в химическом, фазовом составе, текстуре и величине удельной поверхности данных катализаторов обусловлены различиями в методах их приготовления и оказывают существенное

влияние на их активность в синтезе аммиака (Лукин В.В. и др. // Журнал физической химии, 1995. Т. 69, № 6; Grigoryan E.H. International Journal of SHS, 1997. Т.6, № 3).

### Оксидные катализаторы

Возможности метода СВС для получения оксидов (особенно сложных оксидов) практически не ограничены. Метод позволяет получать соединения со сложной структурой (перовскиты, гранаты, бананы, шпинели и др.) с высокой степенью чистоты, используя твердые окислители (например пероксиды) или газообразный кислород. В настоящее время методом СВС синтезированы несколько десятков сложных оксидов переходных металлов (алюминаты, ванадаты, ниобаты, танталаты, молибдаты, титанаты, цирконаты, купраты и т.д.), имеющих ценные электрофизические свойства (Merzhanov A.G., SHS: Twenty Years of Search and Finding. In: Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, ed. Z.Munir and J.B.Holt, N.Y., 1990).

Оксиды металлов применяются почти во всех отраслях химической, нефтехимической и перерабатывающей промышленности.

Остановимся на некоторых перспективных реакциях, катализируемых сложными оксидами, полученными в условиях СВС.

Таблица 9

**Каталитические свойства СВС сложных оксидов в реакции окислительной дегидродимеризации метана ( $T = 800^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=5:1$  (мол.),  $\tau=6$  с)**

Катализатор	Конверсия, CH <sub>4</sub> , %	Селективность, %		Выход на пропущенный CH <sub>4</sub>	
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2+</sub>
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,5-7</sub>	19,8	33,0	45,1	6,5	8,9
LaBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,5-7</sub>	18,5	54,9	57,8	10,1	10,7
GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,5-7</sub>	18,1	54,4	61,8	9,8	11,2
BiSr <sub>2</sub> CaCuO <sub>8,5-9</sub>	25,1	51,2	66,0	12,8	16,5
BiBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10-11</sub>	24,9	50,5	64,8	12,6	16,1

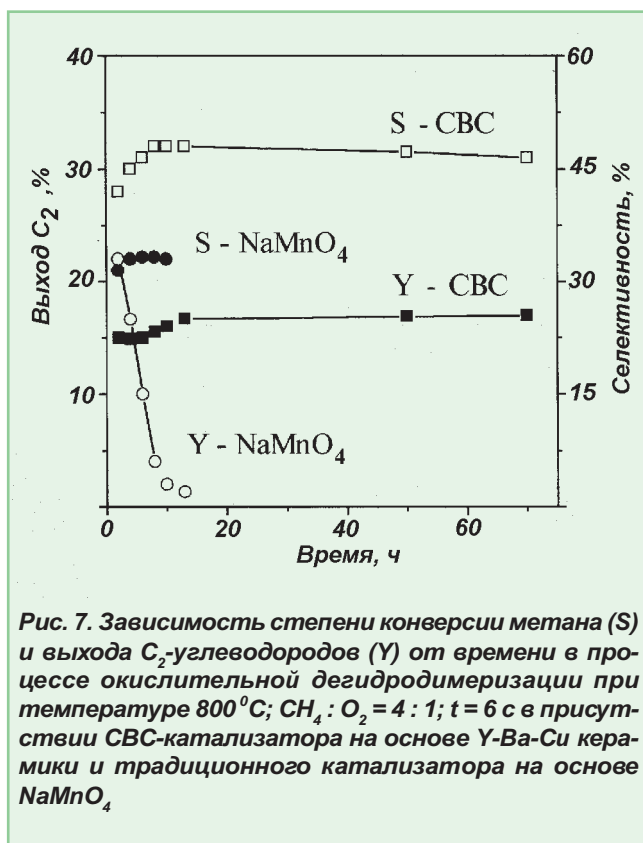


Рис. 7. Зависимость степени конверсии метана (S) и выхода  $C_2$ -углеводородов (Y) от времени в процессе окислительной дегидродимеризации при температуре  $800^\circ C$ ;  $CH_4 : O_2 = 4 : 1$ ;  $t = 6$  с в присутствии CBC-катализатора на основе Y-Ba-Cu керамики и традиционного катализатора на основе  $NaMnO_4$

Авторами исследованы каталитические свойства сложнооксидной керамики, общей формулы  $Ln_x Me_y Cu_z O_n$  ( $Ln=La, Y, Bi$ ;  $Me=Ca, Ba, Sr$ ), полученной М.Д.Нерсесяном (ИСМАН) методом CBC, в процессе окислительной дегидродимеризации метана с образованием  $C_2$ -углеводородов.

Обнаружено, что эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью по отношению к  $C_2$ -углеводородам. Например, купраты висмута и кальция позволяют осуществить процесс со степенью конверсии метана до 20 % и селективностью по  $C_2$ -углеводородам (соотношение целевых продуктов  $C_2H_4 : C_2H_6 = 3$ ) до 50 %, при температуре  $780^\circ C$  (табл. 9). Исследованные катализаторы проявляли высокую стабильность (рис. 7): Y-Ba-купратный катализатор, например, функционирует непрерывно в течение не менее 10 ч без заметной потери активности и в течение нескольких дней в периодическом режиме; результаты 50-часового тестирования Bi-Ca-купратного катализатора показали, что конверсия  $CH_4$  и  $O_2$  остается почти постоянной в ходе эксперимента. Селективность по отношению к  $C_2$ -углеводородам можно увеличить за счет добавки к катализатору атомов щелочных металлов, но конверсия метана при этом несколько падает. Обнаружено, что Bi-содержащая керамика позволяет снизить температуру процесса, и эта способность усиливается с уве-

личением содержания висмута. La-содержащая керамика проявляет более низкую селективность по отношению к  $C_2H_4$ . Следует отметить, что индивидуальные оксиды, входящие в состав CBC-катализатора, так же как и их смеси, практически не проявляют каталитической активности в процессе парциального окисления метана (Grigoryan E.H., et.al. // *Catalyst Today*, 1992. Т.13).

Для выяснения механизма окислительной дегидродимеризации метана исследован процесс сорбции-десорбции кислорода, а также изотопный обмен кислорода кристаллической решетки и газовой фазы с помощью метода термопрограммированной десорбции (ТПД). Анализ ТПД-спектров кислорода Y-Ba керамики орторомбической структуры и изменение изотопного состава газообразного кислорода показывает, что процесс десорбции кислорода формально подчиняется кинетике диссоциативной адсорбции (ассоциативной десорбции) на поверхности.

Эффективный изотопный обмен молекулярного кислорода-18 с кислородом-16 кристаллической решетки Y-Ba-Cu керамики орторомбической структуры, видимо, обусловлен низким энергетическим барьером транспорта кислорода по решетке. Лимитирующей стадией скорости десорбции кислорода является выход кислорода в газовую фазу в виде молекулы  $O_2$ , которая характеризуется барьером в  $\sim 125$  кДж/моль. Предложен эстафетный механизм транспорта кислорода по кристаллической решетке, удовлетворительно объясняющий закономерности, наблюдаемые в процессе сорбции, десорбции и изотопного обмена кислорода, а также процессе каталитического окисления метана (Кирьяков Н.В. и др. // *Сверхпроводимость. Физика. Химия. Техника*, 1990. Т.3, № 6; *Журнал неорганической химии*, 1993. Т.38, № 1; *Кинетика и катализ*, 1995. Т.36, № 5; *Журнал физической химии*, 1996).

Получены (Г.Г.Гладун и др.) катализаторы и носители на основе оксидов кобальта, никеля, меди, хрома, магния, кремния, марганца, алюминия. Изучена каталитическая активность катализаторов в процессе пиролиза, окисления, гидрирования, окислительного пиролиза углеводородов. Получен высокоактивный дегидрирующий катализатор. При пиролизе бензина ( $T = 600^\circ C$ ) и дизельного топлива ( $T = 700^\circ C$ ) выход водорода составляет 80 %. При температуре  $500^\circ C$  октан дегидрируется со 100 %-ным выходом  $H_2$ . При пиролизе дизельного топлива выход этилена на CBC-катализаторе на 10 % выше, чем на обычном (31 % при температуре  $750^\circ C$ ), при этом коксоотложений на CBC-катализаторе на порядок меньше. Получен активный катализатор превращения метана в синтез-газ: при температуре  $420^\circ C$  и атмосферном давлении выход составляет 30 %. В про-

мышленности этот процесс проводят при температуре 850 – 950 °С и P = 196 кПа (2 атм).

Изучена каталитическая активность СВС сложных оксидов на основе кобальта и никеля для пиролиза дизельного топлива. Каталитическая активность СВС металлокерамики в значительной степени зависит от ее состава. Изменяя состав катализатора, можно менять состав газообразных продуктов пиролиза в следующих пределах: 15-50 % CH<sub>4</sub>; до 39 % C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>; до 38 % C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>; до 32 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; до 12 % C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>; от 1 до 80 % H<sub>2</sub>. Самый высокий выход этилена получен на СВС-катализаторе состава CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – MgO – MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Увеличение содержания оксида кобальта в исходной шихте приводит к уменьшению коксообразования. Катализаторы на основе кобальта проявляют также высокую гидрогенизирующую способность. В присутствии CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(18-30 %) – CoO(65-80 %) – Co(1-5 %) выход водорода при пиролизе бензина составляет 80-100 % (Гладун Г.Г. СВС катализаторы и носители. – Алма-Ата, 1990; *International Journal of SHS*, 1997. Т.6, № 4).

Исследование каталитических свойств СВС сложных оксидов позволило обнаружить ряд систем, проявляющих более высокую активность и эффективность по сравнению с традиционными катализаторами.

В целом, проведенные исследования дают возможность утверждать, что применение СВС-технологии позволит в некоторых случаях существенно упростить процессы приготовления оксидных катализаторов, сделать их энергосберегающими и безотходными.

Приведенный краткий обзор литературных данных демонстрирует широкие возможности применения боридов, карбидов, нитридов, оксидов, интерметаллидов и других в качестве катализаторов для многочисленных химических и нефтехимических процессов. Следует отметить, что несмотря на определенное преимущество некоторых из этих катализаторов по сравнению с традиционными, они пока не находят широкого практического применения.

Создание прогрессивной технологии получения различных классов неорганических соединений в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в значительной мере способствует расширению исследований их каталитических свойств и открывает реальные перспективы получения нового поколения катализаторов с комплексом уникальных свойств.

Особое значение может получить СВС-технология для приготовления нетрадиционных коррозионно- и износостойких, тугоплавких носителей для катализаторов. Известен ряд примеров применения карбидов, нитридов и других материалов, лег-

ко получаемых методом СВС, в качестве носителей.

Известны примеры увеличения активности и стереоспецифичности катализаторов Циглера – Натта при их нанесении на поверхности нитридов и карбидов, полученных методом СВС (В.И.Цветкова, ИХФ РАН, 1987).

Можно было бы продолжить перечисление примеров применения различных неорганических носителей для катализаторов, однако, уже из приведенных примеров видно, что карбиды, нитриды и другие СВС-продукты могут успешно заменить традиционные носители, при этом возможность изменения природы и состава носителя позволит регулировать реакционную способность активных центров катализаторов. Если учесть возможности получения блоков сотовой структуры заданной формы и размеров в стадии СВС-синтеза, то становится очевидной актуальность применения СВС-технологии в процессах приготовления катализаторов и носителей.

Бесспорное преимущество метода СВС, в сравнении с традиционными методами получения катализаторов и носителей, по простоте, высокой производительности, энергосбережению, экологической безопасности и другим, не менее важным характеристикам процесса, наряду с высокими физико-механическими, химическими и, естественно, каталитическими свойствами полученных материалов, обеспечивают будущее СВС-катализаторов и носителей.

Министерство науки и технологий РФ,  
Российская инженерная академия,  
Академия технологических наук РФ  
и АО «АВС»

приглашают принять участие  
в ежегодной Международной выставке

## ПРОМЫШЛЕННАЯ ЯРМАРКА – 98

7–10 апреля 1998 г.

Россия, Москва

Всероссийский Выставочный центр,  
павильон № 55 («Электрификация»)

### ОРГКОМИТЕТ

Офис: Москва, ул. Ивовая, 2-316а.

Тел./факс: (095) 189-5402,

180-6477, 189-6696

Для писем: 129336, Москва,

Анадырский пр., 63-218

E-mail: abcexpo@online.ru