

УДК 541.128

© 1990 г.

• ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Якерсон В. И., Голосман Е. З.

Рассмотрены важнейшие достижения в области создания и использования цементосодержащих катализаторов ряда органических и неорганических процессов. Обсуждены перспективы развития этой области катализа. Библиография — 365 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	778
II. Механизм формирования цементосодержащих контактов	779
III. Носители и адсорбенты на основе цемента	781
IV. Формирование металлцементных катализаторов	784
V. Катализаторы метанирования оксидов углерода	786
VI. Катализаторы конверсии углеводородов	787
VII. Катализаторы получения защитных атмосфер	789
VIII. Катализаторы очистки серосодержащих газов	790
IX. Каталитические системы для конверсии СО водяным паром, синтеза и разложения метанола	792
X. Катализаторы гидрирования кислорода	693
XI. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша	794
XII. Цементосодержащие контакты кислотно-основного действия	795
XIII. Каталитические системы для различных органических и неорганических процессов	796

I. ВВЕДЕНИЕ

Промышленное производство предъявляет повышенные требования к активности, селективности, времени пробега, механической прочности и долговечности катализаторов. Новое направление в решении этих задач открывает включение в состав катализаторов алюминатов кальция (АК) и цемента. Такие катализаторы применяют в процессах превращения углеводородов, конверсии метана, нефти, очистки газов от оксидов углерода, диссоциации аммиака, сероочистки, конверсии оксида углерода, получения глицерина и т. д. [1—8]. Отметим ряд аспектов, касающихся использования цемента в этих целях.

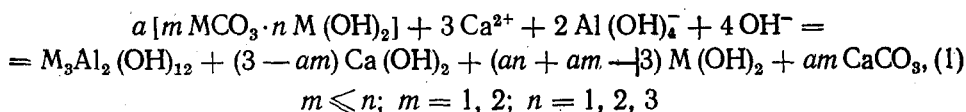
1) Одной из особенностей цемента, способствующей их применению в катализе, является высокая механическая прочность. 2) Эффективность как низко-, так и высокотемпературных процессов зависит от термостабильности гетерогенных катализаторов, а жаростойкость — одно из неотъемлемых свойств глиноземистого цемента [9]. 3) Стабильность катализаторов, применяемых для переработки углеводородного сырья, во многом определяется их устойчивостью к закоксуыванию. Затраты на борьбу с образованием кокса иногда превышают затраты на проведение самих каталитических процессов [10]. Одним из способов устранения или предотвращения зауглероживания является введение основных добавок, в частности, в виде цемента. 4) Многоотонность производства цемента в сочетании с ограниченностью сырьевой базы для приготовления носителей (Al_2O_3 , MgO , SiO_2 и т. д.) послужила побудительной причиной для использования в этом качестве некоторых цемента, в частности высокоглиноземистых. 5) Важная роль носителя в создании гетерогенных контактов [11] предопределяет необходимость изучения текстуры алюмокальциевых сорбентов и разработки носителей с развитой и регулируемой поверхностью [12]. 6) Наконец, использованию цемента в

катализе способствует стремление совместить высокую активность каталитических систем с экологической чистотой и безотходностью способов их получения.

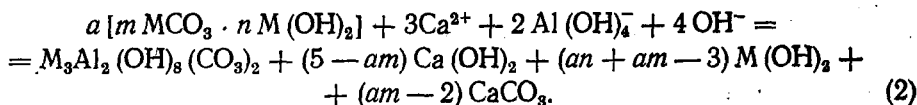
II. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КОНТАКТОВ

В конце 60-х — начале 70-х гг. при исследовании механизма формирования никельцементных (никельалюмокальциевых) катализаторов, получаемых методом химического смещения [7, 8, 13, 14], была открыта реакция взаимодействия в водной среде цементов (алюминатов кальция) с источником активного компонента — солями никеля. Реакция протекает уже при комнатной температуре и сопровождается сильными изменениями текстуры и фазового состава. Это заставило пересмотреть взгляд на алюминаты кальция и цементы только как на гидравлические связующие.

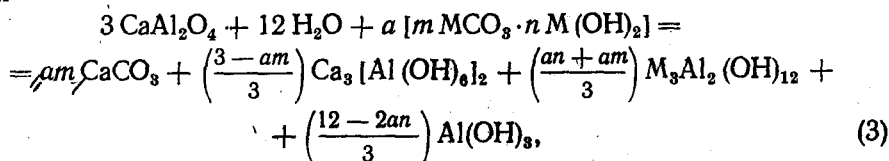
В дальнейшем было показано, что механизм взаимодействия основных карбонатов металлов с алюмокальциевыми цементами является общим для никелевых [7, 8, 13—23], цинковых [17, 19—26], медных [17, 19—23, 27], кобальтовых [19—23], медьцинковых [28], кобальтмагние-вых [29] и кобальтмедных [30] контактов. Гидроксокарбонаты металлов (ГКМ) вступают в реакцию с АК в водной или водноаммиачной среде с образованием многофазной системы. Состав продуктов реакции свидетельствует как о гидратации цементов, так и о реакции обмена АК с гидроксокарбонатами металлов. В ходе реакции в зависимости от условия образуются гидроксоалюминаты металлов, CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{M}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидроксоалюминаты металлов (ГАМ) имеют следующие особенности: а) в их структуру входит вода в виде OH -групп; в) соотношение M/Al в них близко к 1,5, особенно в водной, а не в водноаммиачной среде, когда часть металла теряется в виде аммиачных комплексов; в) они могут быть синтезированы из солей, служащих источником металла и алюминия, причем алюминий входит в состав аниона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$; г) при термоллизе они образуют MO и MAl_2O_4 , следовательно, в исходных ГАМ молярное отношение $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$; д) многие гидроксоалюминаты металлов имеют формулу $\text{M}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$. Так как гидроксоалюминаты кальция при растворении в воде дают Ca^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, реакцию ГКМ с глиноземистыми цементами можно представить следующим образом: ионы Ca^{2+} взаимодействуют с ионами CO_3^{2-} в лабильной структуре ГКМ, давая малорастворимый CaCO_3 , образование которого смещает реакцию вправо. Для сохранения электронейтральности молекулы ГКМ место одного иона CO_3^{2-} , несущего два отрицательных заряда, должны занять два иона $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, каждый из которых несет только один отрицательный заряд:



Так как $\text{M}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ имеет слоистую кристаллическую решетку, возможно внедрение в нее $\text{M}(\text{OH})_2$ и тогда отношение M/Al будет повышаться. Кроме гидроксоалюминатов металлов могут образовываться гидроксокарбоалюминаты:

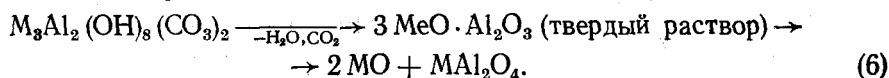
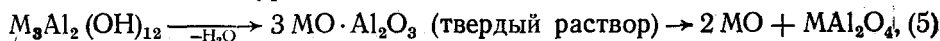


Реакции ГКМ с моно- и диалюминатами кальция описываются уравнениями

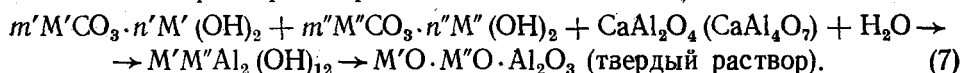


$$\begin{aligned}
& 3 \text{CaAl}_2\text{O}_7 + 21 \text{H}_2\text{O} + a [m \text{MCO}_3 \cdot n \text{M}(\text{OH})_2] = \\
& = \left(\frac{an + am}{3} \right) \text{M}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12} + am \text{CaCO}_3 + \\
& + \left(\frac{3 - am}{3} \right) \text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 + \left(\frac{30 - 2an}{3} \right) \text{Al}(\text{OH})_3
\end{aligned} \quad (4)$$

В водноаммиачном растворе часть ГКМ переходит в аммиачнокарбонатный комплекс. Состав продуктов реакции, глубина протекания реакции зависят от численного значения коэффициентов a , m и n (если $\text{M} = \text{Ni}$ или Co , $m = 2$ и $n = 3$; если $\text{M} = \text{Zn}$, $m = 1$ или 2 , $n = 3$; если $\text{M} = \text{Cu}$, $m = n = 1$). Протекание реакции по уравнениям (1) — (4) определяется соотношением между a и величинами m и n . С ростом a выход CaCO_3 и $\text{M}(\text{OH})_2$ растет, а доля $\text{Ca}(\text{OH})_2$ падает. При определенных соотношениях реакция будет протекать по иным стехиометрическим уравнениям. Так, в случае, когда $\text{M} = \text{Ni}$, Cu , Zn или Co , при малых a необходимо участие в реакции $\text{M}(\text{OH})_2$, а при больших a — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Интервал возможных значений a в случае образования гидроксокарбалюминатов (уравнение (2)) шире, чем при образовании ГАМ. Фазовый состав цементосодержащих катализаторов весьма точно описывается общими уравнениями, в основу которых положено взаимодействие между гидроксокарбонатами металлов и CaAl_2O_4 (CaAl_4O_7). Термолиз образующихся в результате химического взаимодействия соединений, включающих активный компонент, можно описать уравнениями:

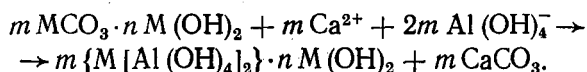


Если в реакции участвуют одновременно два гидроксокарбоната металла (Cu и Zn , Co и Cu , Ni и Cu), на первой стадии образуются смешанные гидроксокарбонаты, из которых формируются смешанные гидроксоалюминаты (возможно, гидроксоалюмокарбонаты), легко переходящие в смешанные твердые растворы:



Твердые растворы из смешанных гидроксо- и гидроксокарбалюминатов металлов образуются на основе анион-модифицированных оксидов (анионная группа $-\text{OH}^-$ или CO_3^{2-}) [11], т. е. оксидов Al , Cu , Co , Ni , Zn ; естественно, и получаемые твердые растворы также являются анион-модифицированными.

Реакцию взаимодействия гидроксокарбонатов металлов с ионами Ca^{2+} и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, изображенную выше в виде уравнения (1), можно представить иным способом:



Гидроксоалюминаты $m \{ \text{M}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2 \} \cdot n \text{M}(\text{OH})_2$ можно представить в виде $\text{M}_{m+n}\text{Al}_{2m}(\text{OH})_{8m+2n}$. Таким образом, в зависимости от состава ГКМ получаются разные ГАМ с разным отношением $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, определяющем состав продуктов термолиза (см. таблицу). Из таблицы видно, что: а) со-

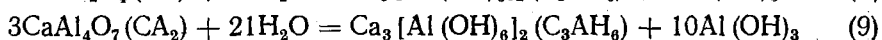
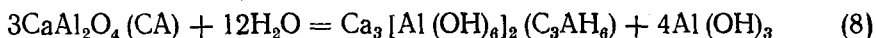
Состав ГКМ, ГАМ, отношение $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ГАМ и состав продуктов термолиза ГАМ

ГКМ $m \text{MCO}_3 \cdot n \text{M}(\text{OH})_2$	ГАМ $\text{M}_{m+n}\text{Al}_{2m}(\text{OH})_{8m+2n}$	$\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Продукты термолиза ГАМ $n \text{MO} + m \text{MAI}_2\text{O}_4$, n/m
$\text{M} = \text{Ni}$, $m = 1$, $n = 1$	$\text{Ni}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	3:1	2:1
$\text{M} = \text{Co}$, $m = 1$, $n = 2$	$\text{Co}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	3:1	2:1
$\text{M} = \text{Cu}$, $m = 1$, $n = 1$	$\text{Cu}_2\text{Al}_2(\text{OH})_{10}$	2:1	1:1
$\text{M} = \text{Zn}$, $m = 2$, $n = 3$	$\text{Zn}_5\text{Al}_4(\text{OH})_{22}$	5:2	3:2
$\text{M} = \text{Zn}$, $m = 1$, $n = 3$	$\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14}$	4:1	3:1

став ГАМ сильно зависит от состава ГКМ; б) отношение $\text{МО}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ГАМ всегда >1 ; в) молярное отношение $\text{МО}/\text{MeAl}_2\text{O}_4$ в продуктах термолита ГАМ, т. е. соотношение между свободным оксидом металла и шпинелью точно равно n/m . Если обмен ионов CO_3^{2-} и AlO_4^- неполон, то его продуктами будут карбогидроалюминаты металлов и в силу того, что число ионов AlO_4^- , вошедших в структуру, является пониженным, отношение $\text{МО}/\text{Al}_2\text{O}_3$ будет увеличенным.

III. НОСИТЕЛИ И АДсорБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТОВ

Источником алюмокальциевых носителей и адсорбентов служат моно- и диалюминаты кальция CaAl_2O_4 (СА) и CaAl_4O_7 (СА₂), которые входят в качестве основных фаз в состав высокоглиноземистых цементов. Первой стадией получения таких носителей является гидратация, которая при повышенных температурах приводит к образованию преимущественно $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{C}_3\text{AH}_6)$ ¹:



При более низких температурах образуются менее устойчивые продукты C_2AH_8 и C_4AH_{10} . Соединение C_3AH_6 [31] можно получить или из гидроксидов Са и Al, или из метастабильных C_2AH_8 и C_4AH_{10} , которые при 25°С легко переходят в стабильный C_3AH_6 . Аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$ является первичным продуктом гидратации алюминатов кальция [31]. Со временем, т. е. при старении, при подходящем рН аморфный $\text{Al}(\text{OH})_3$ кристаллизуется, образуя бемит и гидраргиллит (гиббсит) [31, 32]. Термодинамический анализ процессов гидратации алюминатов кальция [9, 31—34] подтверждает возможность протекания реакций (8) и (9). Гидроксид $\text{Al}(\text{OH})_3$ образуется при гидратации C_3A , C_{12}A_7 , СА и СА₂, а $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — при взаимодействии C_{12}A_7 с водой. Высокоосновные гидроалюминаты Са образуются при взаимодействии ионов Са и Al в растворе и при фазовых превращениях гидроалюминатов кальция с участием OH^- , при этом часть Al переходит в раствор в виде анионов. С ростом основности гидроалюминатов Са вероятность их образования растет. Термодинамически более выгодны реакции с участием $\text{Al}(\text{OH})_3$, чем с алюминатными анионами. В ходе гидратации и при старении протекают процессы превращения нестабильных соединений в более стабильные [9], в частности в C_3AH_6 . Термолит гидроалюминатов кальция, продуктов гидратации безводных алюминатов кальция, при разных температурах приводит к образованию C_{12}A_7 , СаО, Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и других соединений, содержащих Al и/или Са [2, 7, 9, 12, 15, 16, 23, 32—37]. Разработан способ получения носителя и адсорбента галюмина с высокоразвитой поверхностью на основе моноалюмината кальция (СА) [12, 38]. Рентгенографически показано, что гидратация СА приводит к образованию гидроалюминатов кальция, $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCO_3 ; последний возникает при взаимодействии СА с атмосферным CO_2 и с карбонатсодержащими реагентами. Для создания максимально развитой поверхности адсорбента необходимо интенсифицировать процессы гидратации во всем объеме СА, разрушить слой CaCO_3 и $\text{Al}(\text{OH})_3$, а также извлечь часть Са. Получаемый адсорбент и катализатор (галюмин) обладает не только развитой поверхностью (удельная поверхность возрастает с 2—4 до 400 м²/г, т. е. на два порядка), но и высокой механической прочностью.

В [39] изучены алюмокальциевые компоненты катализаторов. В одной серии опытов проводили гидратацию СА, согласно уравнению (8), и связывали выделяющийся $\text{Al}(\text{OH})_3$ рассчитанным количеством $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для образования C_3AH_6 . В другой серии опытов C_3AH_6 синтезировали путем прямого взаимодействия $\text{Al}(\text{OH})_3$ с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Термолитом C_3AH_6 был получен продукт $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, т. е. $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, или C_{12}A_7 . Некоторые авторы [40—42] полагают, что вода в количестве не менее

¹ В химии цементов приняты следующие обозначения: С=СаО, А=Al₂O₃, Н=Н₂O.

1,4% удерживается в структуре $C_{12}A_7$ вплоть до высоких температур (1000—1100°С) и что $C_{12}A_7$ фактически имеет состав $12CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot nH_2O$. Особенности $C_{12}A_7$ таковы, что этой воде приписывают «цеолитный» характер. Согласно [39], фаза $C_{12}A_7$ зарождается при 400°С; с повышением температуры прокаливании до 1000°С ее содержание непрерывно нарастает. Эта фаза обладает развитой поверхностью, которая сохраняется даже при 800—1000°С. Чем выше дисперсность фазы C_3AH_6 в непрокаленных образцах, тем выше удельная поверхность ($S_{уд}$) продукта $C_{12}A_7$ после прокаливания. На основании данных [39] в [43] разработан способ получения алюмокальцевого носителя и адсорбента (галюмин-Ц) с термостабильной текстурой (допустима термообработка при 600—1000°С) и механической прочностью до 500—700 кг/см².

Изучение ИК-спектров [44, 45] ряда алюминатов кальция (CA , CA_2 , $C_{12}A_7$) и полученных на их основе катализаторов-адсорбентов с различной $S_{уд}$ (30—400 м²/г) показало, что полосы поглощения в области 400—900 см⁻¹ характеризуют колебания алюмоокислородных тетраэдров в каркасной цеолитоподобной структуре. Ион кальция играет, по-видимому, роль компенсирующего катиона. В зависимости от способа получения, величины $S_{уд}$ и содержания CaO алюмокальцевые адсорбенты-катализаторы можно разделить на две группы: а) с каркасной структурой, содержащие алюминаты кальция, и б) состоящие в основном из $\gamma-Al_2O_3$, модифицированного кальцием. Вода в алюмокальцевых адсорбентах-катализаторах находится в различных состояниях: она может быть адсорбированной, образовывать поверхностные группы OH и входить в состав $Ca(OH)_2$, $Al(OH)_3$ и гидроалюминатов кальция. На основании анализа ИК-данных по гидратации алюминатов кальция CA , CA_2 , C_3A , $C_{12}A_7$ [9, 46] высказано предположение, что высокая прочность цементного камня достигается в результате образования структурных связей $Al-O-Al$ между октаэдрами гидроксида алюминия и гидроалюминатов кальция. Развитая термостабильная пористая структура адсорбента на основе алюминатов кальция, получившего название новогал, и возможность регулирования этой структуры открывает перспективы использования новогала для газохроматографического разделения сложных смесей углеводородов C_1-C_4 [47, 48]. По характеру взаимодействия с адсорбатом новогал следует отнести к специфическим адсорбентам II типа [49].

В [50] изучены генезис фазового состава и текстура носителя, адсорбента и катализатора на основе алюмокальцевого цемента (талюма), минералогическими составляющими которого являются CA и CA_2 . Водная обработка талюма в условиях приготовления цементсодержащих катализаторов обеспечивает на первом этапе — стадии смешения — растворение исходных фаз (CA , CA_2) и последующее выделение из пересыщенного раствора зародышей метастабильных (C_2AH_6 , C_4AH_{13}) и стабильных (C_3AH_6 , гиббсит) гидратных новообразований. Факт возникновения в ходе гидратации алюмокальцевых цементов и последующего термолиза продукта гидратации Al_2O_3 послужил отправной точкой для создания и исследования двухкомпонентных композиций $\gamma-Al_2O_3-CA$ и $\gamma-Al_2O_3-CA_2$ [51, 52]. Их механическая прочность достигает 1450 и 1000 кг/см² при составе 40% $CA-Al_2O_3$ и 20% $CA-Al_2O_3$ соответственно. Наибольшая механическая прочность отвечает текстуре, при которой максимальный вклад $S_{уд}$ дают узкие поры, а минимальный широкие.

Процессы, происходящие при формировании катализаторов на основе алюминатов кальция, были исследованы методом ЯМР ^{27}Al высокого разрешения [53]. В структуре безводных алюминатов кальция (CA , CA_2 , C_3A , $C_{12}A_7$, цемент «талюм») представлены алюмоокислородные тетраэдры; входящие в их состав атомы алюминия относятся к разным типам и их неэквивалентность растет при переходе от высокоосновных к низкоосновным алюминатам. При гидратации, которая является одним из этапов формирования алюмокальцевых катализаторов и носителей, протекает процесс $[AlO_4] \rightarrow [AlO_6]$, а при термолизе $[AlO_6] \rightarrow [AlO_4]$. При этом неэквивалентность атомов алюминия в тетраэдрической координации

уменьшается, а отношение $[AlO_4]/[AlO_6]$ с увеличением степени гидратации падает. Наличие каркаса алюмокислородных тетраэдров $[AlO_4]$ в безводных алюминатах кальция делает их структуру сходной со структурой цеолитов [44, 45]. Однако для цеолитов действует правило Ловенштейна, согласно которому два атома алюминия в тетраэдрической координации не должны иметь общего атома кислорода. Ясно, что структура алюминатов кальция делает сомнительной универсальность правила Ловенштейна [54]. Квантовохимический анализ этого правила на примере алюминийсодержащих катализаторов и адсорбентов [55] показал, что структура, в которой два $[AlO_4]$ имеют общий атом кислорода, стабилизируется ионом металла, играющим роль компенсирующего катиона. Реакционная способность алюминатов кальция по отношению к воде, имеющая немаловажное значение при создании алюмокальциевых катализаторов, зависит также от искажений в кислородном окружении кальция, в частности, от расстояний $Ca-O$: чем это расстояние меньше, тем выше реакционная способность алюмината кальция по отношению к воде [53]. Действительно, скорость гидратации падает в ряду $C_3A < C_{12}A_7 < CA < CA_2$ [56] и в этом же ряду минимальное расстояние $Ca-O$ возрастает от 2,26 до 2,33 Å.

Методами термодесорбции, дериватографии и рентгенофазового анализа изучено взаимодействие паров воды с алюмокальциевыми компонентами и катализаторами на основе алюминатов кальция [57]. Наличие $C_{12}A_7$ предопределяет повышенную адсорбцию паров воды и специфический вид термодесорбционного спектра. Взаимодействие паров воды с алюмокальциевыми компонентами катализаторов в отличие от жидкофазного взаимодействия не сопровождается изменением фазового состава, что обеспечивает возможность широкого использования этих катализаторов в газофазных процессах с участием воды. В жидкой фазе, как было показано методом миллиметровой спектроскопии [58], количество иммобилизованной воды в $C_{12}A_7$ более чем в 100 раз превышает емкость монослоя, что объясняется заполнением пустот в структуре и наложением на адсорбцию химического взаимодействия $C_{12}A_7$ с водой. Рост скорости гидратации алюминатного цемента [32] при повышении его дисперсности обусловлен как увеличением поверхности, так и активацией реагирующих частиц. Последний фактор может оказаться преобладающим, как это наблюдалось при механической активации АК путем их обработки в мельницах без изменения дисперсности [59].

Методом ИК-спектроскопии в диффузно-рассеянном свете изучены гидроксильный покров и центры адсорбции алюмокальциевых катализаторов и носителей с развитой поверхностью [60]. Установлено наличие нескольких типов поверхностных ОН-групп. Количественное ИК-спектроскопическое исследование основных и кислотных (апротонных) центров по адсорбции дейтерохлороформа и СО соответственно [61, 62] выявило существование на поверхности двух типов апротонных кислотных центров, один из которых связан с ионами Ca (I тип), а другой с ионами Al (II тип). С ростом степени гидратации АК концентрация центров I типа падает сильнее, чем центров II типа, что соответствует большей степени выхода из решетки ионов кальция по сравнению с ионами алюминия. Обнаружено также три типа основных центров: одни из них по своей силе аналогичны основным центрам в $\gamma-Al_2O_3$; другие, более сильные, отвечают кислороду в структуре $Al-O-Ca$ и, наконец, третьи, самые сильные, соответствуют кислороду в структуре $Ca-O$. Согласно [17, 52, 63—65] АК с развитой поверхностью (галюмины) обладают также брэнстедовской кислотностью, определяемой по бутиламину и пиридину; адсорбция пиридина и ацетона позволяет обнаружить также льюисовские, а гексадейтероацетона — основные центры. Из гидроксидов Al , оксида, гидроксида и карбоната Ca с добавками получают термостойкий носитель для катализатора [66] и адсорбент [67]. Носитель на основе АК обладает высокой $S_{уд}$ и пригоден для использования в широком интервале температур 400—900°С [68]. Алюминаты кальция с развитой поверхностью и высокой реакционной способностью можно получить непосред-

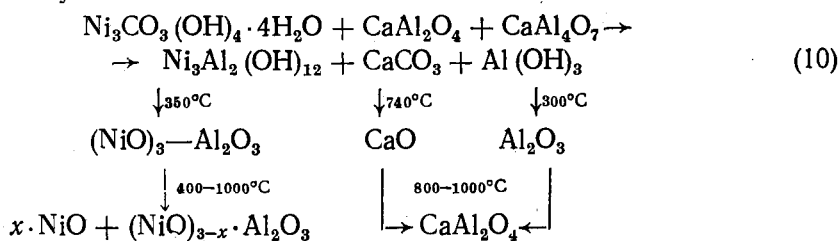
ственно из расплавленных азотнокислых солей Ca и Al [69], т. е. путем простого смешения по бессточной технологии [38, 39, 43, 48, 50, 51]. Термодесорбционные исследования адсорбции CO_2 , H_2O , O_2 , H_2 на АК с различным отношением $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и разным фазовым составом (CaO , C_3A , C_{12}A_7 , CA , CA_2) [70] указывают на чрезвычайно высокую прочность адсорбционных связей. Так, H_2O десорбируется при 930°C ($\text{C}_{12}\text{A}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), O_2 — при $720\text{—}825^\circ\text{C}$, CO — при 450 и $600\text{—}760^\circ\text{C}$.

Алюминаты Ca, Sr, Ba имеют много общего, все они характеризуются высокой температурой плавления, близкими плотностью, механической прочностью, склонностью к гидратации. Все это предопределяет их однотипное использование в производстве керамических и вяжущих материалов, спекающих цементов [35]. Существенно, что основу кристаллической структуры моноалюминатов щелочноземельных металлов составляют тетраэдры $[\text{AlO}_4]$, объединенные общими атомами кислорода [35, 71, 72]. Алюминат $\text{SrO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ в структурном отношении является аналогом $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ [35, 73], также изоструктурны $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ [35]. Естественно ожидать и однотипного поведения носителей и адсорбентов, полученных на основе алюминатов Ca, Sr и Ba. Действительно, введение оксидов Ca, Sr, Ba в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ уменьшает спекание и способствует сохранению сравнительно развитой поверхности при образовании соответствующего алюмината [74—76]. Огромное значение цеолитов в катализе заставляет с большим вниманием отнестись к композициям цемент — цеолит [77—79]. Вяжущие композиции переменного состава на основе портланд-цемента быстро набирают прочность, обладают высокой износоустойчивостью и могут быть использованы для капсулирования сорбентов и катализаторов [80]. Перспективной является композиция с использованием природных цеолитов [81—83]. Смешанные цементы, содержащие цеолит, характеризуются высокой прочностью [81, 82]. Использование в качестве связующего портланд-цемента позволяет получить гранулированные цеолиты типа NaA, обладающие высокой механической прочностью, минимальной вторичной пористостью и высокой адсорбционной способностью [84].

IV. ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛЦЕМЕНТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Наиболее интенсивно с точки зрения их формирования исследовались никельцементные катализаторы, широко применяющиеся в процессах гидрирования оксидов углерода, разложения аммиака, конверсии метана, гидрогенолиза глюкозы и др. [1, 2, 3, 6, 85—87]. Так, процесс синтеза аммиака в агрегатах большой единичной мощности включает получение синтез-газа путем конверсии метана и его тонкую очистку на никелевых контактах. Только установки по производству аммиака и водорода потребляют около 30% общего количества выпускаемых в мире катализаторов. Распространены три способа использования цементов для получения никельцементных контактов: а) АК применяют в качестве одного из химических реагентов, вступающих в реакцию с источником активного компонента; б) АК входят в состав катализаторной массы в качестве связующего с целью создания прочной структуры твердения в процессе воздушно-влажной (ВВО) или гидротермальной (ГТО) обработки; в) с целью совмещения процессов формирования контакта и гидратационного твердения АК исходные компоненты смешивают до получения однородной смеси (или смешение проводят при низких соотношениях жидкость : твердое вещество), которую в таблетированной форме подвергают ГТО [19, 20, 22, 23, 88—90]. В жидкой среде протекают реакции, описываемые уравнениями (1) — (4) [7, 14, 89—91]. В присутствии солей Ni фазы C_2AH_6 и CAN_{10} не обнаруживаются. С увеличением соотношения соль Ni/цемент (CA, CA_2 , талюм) растет количество образующегося CaCO_3 , исчезает $\text{Ca}(\text{OH})_2$, появляется $\text{Ni}(\text{OH})_2$. В полном соответствии с уравнением (3), по мере увеличения содержания гидрокарбоната никеля количество CaCO_3 (критерий обменной реакции), и $S_{\text{уд}}$ (критерий развития поверхности) проходят через максимум [8]. Очевидно, что ион CO_3^{2-} в структуру гидроалюмината не входит, так как в случае образова-

ния соединения типа $\text{Me}_3[\text{Al}(\text{OH})_4\text{CO}_3]_2$ содержание CaCO_3 должно было бы уменьшаться и сильно отличаться от рассчитанного по уравнению (3). Реакции между АК и гидроксокарбонатом Ni могут в зависимости от состава среды (вода, водный раствор аммиака) и отношения жидкость/твердое вещество протекать как по жидкофазному, так и по твердофазному механизму. Гидроксоалюминат Ni, образующийся в реакциях (3) и (4), разлагается при нагревании по уравнению (5) с образованием слабокристаллизованного неупорядоченного твердого раствора $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$, совершенствование которого происходит при $400-1000^\circ\text{C}$ и сопровождается постепенным выделением NiO, содержащегося в избытке [90]. Гидроксоалюминат Ni является основной формой существования активного компонента в катализаторах на стадии, предшествующей термолитизу и активации. Так как взаимодействие компонентов лимитируется скоростью растворения АК (талюм) в водном растворе аммиака, эффективным способом увеличения глубины взаимодействия является повышение дисперсности и рост отношения CA/CA_2 [92]. Фаза CaO , образующаяся при высокотемпературном разложении CaCO_3 , вступает при термообработке в реакцию с Al_2O_3 , что предотвращает взаимодействие с Al_2O_3 сверхстехиометрического NiO и тормозит образование шпинели (NiAl_2O_4) [92]. Удельная поверхность никелевых катализаторов определяется величиной $S_{\text{уд}}$ дисперсной фазы твердого раствора $\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Методом высокотемпературной рентгенографии удалось установить, что никельалюмокальциевые катализаторы восстанавливаются в два этапа: при $400-600$ и $600-800^\circ\text{C}$. Наличие трудновосстанавливаемых соединений обеспечивает сохранение высокой дисперсности металлического никеля в широком температурном интервале и создает предпосылки для эффективного использования катализаторов на алюмокальциевой основе в высокотемпературных процессах (конверсия углеводородов, разложение NH_3). Композиция, в состав которой входят CA , CA_2 и Al_2O_3 , в сочетании с никелем, может служить основой для создания оптимального катализатора низко- и высокотемпературных процессов [89-91]. Согласно [4], метод смещения не позволяет достичь такой, как при совместном осаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соосаждении $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на носителе Al_2O_3 глубины взаимодействия между компонентами. Никельалюмокальциевая система (и, как будет показано ниже, все остальные системы на основе АК) является исключением из этого правила. Здесь реализуется новый механизм формирования, в соответствии с которым исходные компоненты в процессе химического смещения реагируют между собой практически нацело в очень мягких условиях:



Рентгенофазовый анализ, текстурные, термохроматографические, спектральные исследования [90, 93-99] подтверждают схему превращений, предусматривающую образование многофазной системы с развитой поверхностью. Изменение соотношения Al_2O_3 , CA и CA_2 [89, 90] позволяет регулировать дисперсный и фазовый состав Ni катализаторов и их механическую прочность. За счет пластической деформации CaCO_3 при прессовании достигается увеличение прочности единичного контакта; с увеличением концентрации CaCO_3 механическая прочность растет. Резкое увеличение прочности при высоких давлениях прессования ($800-1000$ МПа) [100] указывает на пластическую деформацию структурообразующих частиц, в частности, кальцита. Повышенная прочность связи NiO с носителем подтверждена методом термовакуумных кривых электропроводности [101].

При каталитической очистке технологических газов (азотоводородной смеси, водорода и др.) от CO и CO₂ допустимое содержание оксидов углерода на выходе не должно превышать 10—20 см³/м³ (10—20 млн⁻¹). Каталитическая очистка от CO и CO₂ основана главным образом на осуществлении экзотермических реакций их гидрирования до CH₄ (так называемое метанирование). Метанирование может преследовать различные цели: очистки от ядов (CO, CO₂), получения топливного газа и передачи тепла реакции гидрирования на расстояние [1, 102, 103]. Для очистки водородсодержащих газов от CO и CO₂ наиболее пригодны никелевые катализаторы — более активные и селективные, чем железные, и более дешевые, чем контакты на основе металлов Pt группы [85, 86, 102]. К катализаторам очистки от CO и CO₂ предъявляются жесткие требования в отношении: а) активности; б) термостойкости (активность должна сохраняться при перегреве, возникающем обычно в случае повышенного содержания CO₂ и CO на входе); в) стабильности, т. е. устойчивости к воздействию реакционной среды; г) механической прочности. Механическая прочность приобретает особое значение, когда в метанаторы, входящие в состав агрегатов большой единичной мощности (в частности, в агрегаты синтеза NH₃ мощностью до 1360 т/сут) загружают большие, до 50 т, количества катализатора. Этим требованиям хорошо удовлетворяют Ni контакты на цементной (алюмокальциевой) основе [7, 14, 89—91, 102, 104—115]. Подбирая реакционную среду, можно регулировать соотношение между оксидной и металлической фазами [93, 97]. Существенную роль в процессах формирования контактов играет изменение координации алюминия по кислороду от тетраэдрической (Al₄) до октаэдрической (Al₆) при гидратации и от Al₆ до Al₇ при термообработке [16, 98].

Процессы восстановления никельалюмокальциевых контактов с образованием металлической никелевой фазы включают несколько стадий. Низкотемпературную стадию (160—400°) связывают с восстановлением свободного оксида никеля, высокотемпературную — с восстановлением связанного оксида. Необходимость второй стадии может быть обусловлена: а) трудностью восстановления никеля в составе твердых растворов CaO—NiO; б) образованием никельалюминиевой шпинели; в) замещением иона металла в цеолитоподобной структуре алюминатов. Основной формой существования предшественника активной формы никеля является гидроксоалюминат никеля, переходящий при термоллизе в твердые растворы NiO—Al₂O₃ [90]. Известно, однако, о взаимной ограниченной растворимости компонентов в системе NiO—Ca(Ba)O [116—118]. Сильное взаимодействие оксида никеля с алюминатами кальция не способствует высокой активности контактов в низкотемпературных процессах гидрирования. Чтобы обойти это ограничение, в катализатор вводят Al₂O₃ вместе с алюминатами кальция [119]. Полученные таким способом катализаторы типа НКМ-4 (4А) способны работать при температурах значительно ниже минимальных (260°С) рабочих температур гидрирования CO и CO₂, применяемых в крупнотоннажном производстве аммиака [8, 9, 108, 119]. Электронно-микроскопически доказана определяющая роль носителя в распределении частиц восстановленного Ni при температурах от 400 до 800°С [120]. С применением метода симплексных решеток были построены диаграммы типа состав — свойство (общая удельная поверхность, поверхность активного компонента, S_{Ni}, механическая прочность) для нахождения оптимального соотношения компонентов NiO, Ca, Ca₂ и Al₂O₃ [121]. Оказалось, что взаимодействие NiO — талом больше влияет на S_{уд}, чем взаимодействие NiO—Al₂O₃; величина S_{Ni}, напротив, в сильной степени зависит от распределения никеля в Al₂O₃. Изменение прочности катализаторов в ходе гидротермальной обработки обусловлено особенностями твердения вяжущего компонента (цемента), гидратация сопровождается появлением микронапряжений, вызванных стесненным ростом кристаллов новообразований [122]. Увеличение прочности

при нагревании контакта до 400° связано с релаксацией напряжений, возникающих в процессе гидротермальной обработки [123, 124]. Обнаружен эффект низкотемпературного разложения CaCO_3 в никельцементных катализаторах, в составе которых в процессе приготовления появляется кальцит, при температурах $\leq 400^\circ\text{C}$ в восстановительных средах [125, 126].

Процесс очистки технологических газов от CO и CO_2 на Ni контактах изучен в [127—129]. В кинетической области удельная каталитическая активность (в расчете на $\text{m}^2 \text{Ni}$) постоянна и не зависит от природы носителя, способа приготовления, температур термообработки и восстановления катализаторов. С повышением температуры реакция переходит во внешнедиффузионную область.

В [130—138] изучены кинетические закономерности реакций метанирования CO и CO_2 , а также их смесей на промышленном никельалюмокальциевом катализаторе НКМ-4А [108]. Основные кинетические закономерности метанирования CO при атмосферном и повышенном (до 3 МПа) давлениях совпадают. При совместном метанировании CO и CO_2 реализуется простое взаимное влияние компонентов с адсорбционной конкуренцией на поверхности. С применением масс-спектрометрии, термодесорбции, ИК-спектроскопии и изотопных методов было показано [134—136], что механизм метанирования не включает диссоциативную адсорбцию CO и CO_2 ; реакция протекает через образование соединений $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ с участием атомарно адсорбированного водорода. Совокупность данных [130—136] позволила предложить новую стадийную схему гидрирования CO и CO_2 , согласно которой оба процесса протекают без предварительной диссоциации CO и CO_2 . При метанировании монооксида углерода поверхность покрыта CO , а также HCO , HCON , CH и OH ; лимитирующей стадией является взаимодействие $\text{CH}(\text{адс})$ с $\text{H}(\text{адс})$. При метанировании CO_2 в медленной стадии взаимодействуют $\text{CO}_2(\text{адс})$ и $\text{H}(\text{адс})$, на поверхности присутствуют промежуточные соединения $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. Эти результаты находятся в хорошем согласии с выводами [103, 137, 138]. Никельцементные катализаторы типа НКМ-4А и ГИАП-16 проявили высокую активность в процессе метанирования стехиометрических смесей CO , CO_2 с H_2 в интервале температур $300\text{—}700^\circ\text{C}$ [139], что представляет безусловный интерес для решения проблемы передачи энергии на дальние расстояния посредством сочетания экзо- и эндореакций (процесс «Адам и Ева») [11].

VI. КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одним из показателей технического прогресса в развитых странах является уровень мощностей по производству водорода. За последние десятилетия производство водорода в мире возросло во много раз. Объясняется это расширением производства аммиака, метанола, продуктов нефтехимического синтеза и огромным вкладом в эти процессы реакций с участием водорода. Одним из наиболее распространенных способов получения водородсодержащих газов является каталитическая конверсия углеводородов [86, 140—142]. Паровая конверсия метана протекает при высоких температурах ($800\text{—}900^\circ\text{C}$), что, естественно, налагает повышенные требования на катализаторы и приводит к отказу от носителей на основе SiO_2 , который может уноситься паром и откладываться на холодных частях аппаратуры. В результате этого широкое распространение получили никелевые катализаторы на глиноземистых цементах, AK , Al_2O_3 с промотирующими добавками оксидов щелочноземельных металлов [87, 140, 141]. Высокотемпературная обработка носителя или катализаторной массы приводит к образованию алюминатов Ca , Sr , Ba в поверхностных слоях или во всем объеме контакта. Чтобы избежать зауглероживания катализаторов при конверсии углеводородов, в них уже в 30-е годы пытались вводить гидравлический цемент [143]. Введение цемента в смесь солей никеля и активаторов обеспечило удачное сочетание высокой механической прочности ката-

лизаторов с их стабильной активностью и устойчивостью к зауглероживанию [144]. В [145] описан цементсодержащий никелевый катализатор, обладающий высокой механической прочностью (400 кг/см^2). Наиболее активными катализаторами риформинга CH_4 с паром или смеси пара с O_2 являются контакты, включающие Al_2O_3 , CaO и NiO [146, 147]. Катализатор на основе глинозема с добавками оксидов Ca и Mg обладает повышенной термостойкостью и механической прочностью [147]. Для паровой конверсии нефти применим катализатор $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, промотированный CaO [148]. В СССР успешно эксплуатируются отечественные никельсодержащие контакты ГИАП-16 ($24\text{--}26\% \text{ NiO}$, $55\text{--}59\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $14\text{--}16\% \text{ CaO}$, $0,8\text{--}1,2\% \text{ BaO}$) и КСН-2 ($12\text{--}15\% \text{ NiO}$, $80\text{--}83\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $3\% \text{ CaO}$, $1\% \text{ MgO}$) [85, 149]. Применение никеля на цементном носителе позволяет проводить паровой риформинг углеводородов C_2 и выше при небольшом расходе пара и без закоксовывания [150]. В состав механически прочного катализатора, имеющего продолжительный срок службы и высокую активность в паровом риформинге углеводородов, входит смесь АК и никеля, промотированного солью Ba [151]. Для паровой конверсии нефтяных фракций, где имеется опасность сильного зауглероживания контактов и создается необходимость применять высокие отношения пар/углеводород, разработаны никелевые катализаторы на алуминатах кальция марок С11-2, С11-5, С11-25 [152]. Стабильный и устойчивый к закоксовыванию катализатор риформинга углеводородов с водяным паром содержит алуминатный цемент, а также смесь оксидов Ni и Mg [153]. Активность и удельная поверхность никельалюмокальциевых катализаторов растет с увеличением концентраций Al_2O_3 и CaO [154]. Введение SA , CA_2 , высокоглиноземистых цементов в отработанный никельалюминиевый катализатор гидрирования служит способом получения эффективного высокотемпературного катализатора конверсии CH_4 с водяным паром марки ГИАП-16Н [155]. Присутствие свободного CaO в композиции, содержащей NiO и алуминатный цемент [156—160], позволяет, по-видимому, посредством гидратации при $5\text{--}35^\circ\text{C}$ и термообработки при $550\text{--}1200^\circ\text{C}$ связать свободный Al_2O_3 и тем самым избежать образования трудновосстанавливаемой никельалюминиевой шпинели. Катализатор конверсии метана ГС-12 [161] получают нанесением никеля на оксиды Al , Ba , Ca , подвергшиеся спеканию при 1300°C , когда образуются алуминаты. Этот катализатор способен работать при высоких нагрузках по природному газу, пониженных соотношениях пар/газ и O_2/CH_4 . Остаточное содержание CH_4 в газе составляет $0,2\text{--}0,4\%$. Отечественные цементсодержащие катализаторы конверсии метана ГИАП-16 и ГИАП-16-2 широко применяются в крупных агрегатах производства аммиака, причем ГИАП-16-2 по многим характеристикам не уступает контакту С-11-4 фирмы ССИ [162—164].

Глиноземистые цементы часто используют в качестве связующих [165, 166]. В никелевом катализаторе КСК-2 на носителе, модифицированном CaO или MgO , методом рентгенофазового анализа зарегистрировано присутствие CA_6 [167, 168]. Смешанный никелевый катализатор, содержащий глинозем и глиноземистый плавненный цемент [169], используют для получения H_2 из углеводородов с т. кип. ниже 150°C . Очистку природного газа от гомологов метана осуществляют путем паровой конверсии при $300\text{--}400^\circ\text{C}$ в присутствии никельхромового катализатора, промотированного CaO и Al_2O_3 [170]. Весьма продуктивной является идея создания гибкой технологии получения никельцементсодержащих контактов для низкотемпературных (метанирование) и высокотемпературных (конверсия метана) процессов [1, 114]. Столь же перспективно предложение об использовании отработанных катализаторов метанирования в качестве сырья для приготовления цементсодержащих контактов конверсии CH_4 типа ГИАП-16 [155, 171]. Разработаны катализаторы конверсии тяжелых нефтяных остатков, основными компонентами которых являются алуминаты кальция C_{12}A_7 и C_3A [172]. Развитие хемотермических способов передачи энергии на дальние рас-

стояния путем использования цикла паровой конверсии метана и гидрирования оксидов углерода потребовало разработки термостабильных контактов, содержащих АК [173—175]. Известны термостабильные и механически прочные катализаторы Cu—Ni [176], V [177], Rh [178, 179], Fe [180], Co—Mn [181, 182] на алюмокальциевой основе для процессов конверсии углеводородов. Такой основой служат $C_{12}A_7$, CA_6 , CA , CA_2 [177] и C_3A [181]. Алюминаты Ba, как и алюминаты Ca, успешно применяются при создании Ni катализаторов конверсии [183—185]. Термостабильность γ - Al_2O_3 возрастает при его поверхностном модифицировании CaO, SrO, BaO [186], по-видимому, вследствие образования поверхностных слоев алюминатов. С увеличением содержания оксидов щелочноземельных металлов в Al_2O_3 , число электронодонорных центров возрастает, и с этим обстоятельством авторы [187, 188] связывают рост скорости превращения CH_4 в присутствии водяного пара на промотированных Ni катализаторах. Наличие большого количества основных и восстановительных центров на поверхности алюмокальциевых носителей или Al_2O_3 , модифицированного CaO, способствует подавлению процессов коксования на Ni катализаторах конверсии углеводородов [189]. Образцы CaO—NiO, полученные термообработкой системы $Ca(OH)_2$ — $Ni(OH)_2$, сильно отличаются по своей микроструктуре от их механической смеси, что объясняется затрудненной кристаллизацией оксидов в присутствии друг друга [189]. По-видимому, в никельалюмокальциевых катализаторах конверсии имеют место взаимодействия CaO—NiO, CaO— Al_2O_3 и NiO— Al_2O_3 . В последней системе даже после высокотемпературного прокаливания (600—900°С) сохраняются три оксидные фазы: $NiAl_2O_4$ и два оксида Ni, в одном из которых, обладающем неупорядоченной кристаллической решеткой, содержится значительное количество ионов Al [190]; эти ионы после восстановления катализаторов способствуют образованию весьма термостабильных кристаллитов Ni. Магнитные исследования промотированных Ca^{2+} никельалюминиевых контактов риформинга нефти паром позволили установить [191], что взаимодействие металлического Ni с C_3A_5 препятствует миграции Ni по поверхности и образованию крупных кристаллитов. Высокотемпературные формы адсорбированной воды (в $C_{12}A_7$) и кислорода могут играть важную роль в процессах риформинга углеводородов [70]. Наилучшими носителями являются кальцийалюминиевые цементы, обработанные реакционной смесью в условиях риформинга и включающие фазы $C_{12}A_7$ и CA [192]. Оценивая роль отдельных компонентов, следует учитывать, что композиции MO— Al_2O_3 ($M=Ca, Si, Ba$) катализируют реакцию углеводородов с паром, ведущую к образованию CO и CO_2 , и в то же время подавляют образование углеродистых отложений [193].

Физико-химические основы формирования и действия никельалюмокальциевых катализаторов конверсии CH_4 , кратко рассмотренные выше, освещены в [90, 91, 93—99, 122, 123]. Прочность и текстура катализаторов взаимосвязаны с их фазовым составом [91]. Существует возможность снижения содержания Ni при сохранении высокой активности контакта благодаря развитой поверхности и пониженной склонности к образованию шпинели [194]. Пребывание NiO в связанном состоянии является условием получения термостабильности и активного катализатора [114, 195]. Дисперсность и стабильность активной фазы (фазы Ni) сильно зависят от состава и структуры подложки, представляющей собой кальцевоалюминатный цемент [196]. Пропитка солями Al и Ca носителя γ - Al_2O_3 с образованием различных АК способствует разработке поверхности, стабилизации дисперсности, повышению стабильности и стойкости катализатора к зауглероживанию [197].

VII. КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ АТМОСФЕР

Контролируемые (защитные) атмосферы и восстановительные среды, получаемые путем диссоциации (крекинга) аммиака и не содержащие CO и углеводородов, находят широкое применение в металлургиче-

ской, машиностроительной, химической и других отраслях народного хозяйства [198—200]. Защитные инертные атмосферы используют для предотвращения окисления и изменения химического состава поверхности металла, при горячем цинковании, электрохимическом лужении, нанесении покрытий, в производстве стекла, при обработке метизов, изделий из золота. В мировой практике диссоциацию аммиака осуществляют в присутствии железо- или никельсодержащих контактов [198—201]. К катализаторам диссоциации аммиака предъявляются жесткие требования: рабочие температуры 600—950°С, содержание остаточного $\text{NH}_3 \leq 0,05\text{—}0,1\%$ при объемных скоростях 500—2000 ч⁻¹. Никелевые катализаторы диссоциации NH_3 марок КДА-5 и КДА-10А содержат в качестве компонентов цементы [108, 202]. Для получения КДА-5 [202] гидроксокарбонат никеля (ГКН) (20—50% NiO) смешивают с АК и 25%-ным водным раствором аммиака. При 800°С остаточное содержание аммиака, различающегося на этом катализаторе (при объемной скорости 1000—2000 ч⁻¹), не превышает 0,02—0,025% (равновесная величина 0,013%). При формировании катализатора КДА-10 А [108] цементы используют вместе с Al_2O_3 , что позволяет достичь сочетания высокой активности контакта с механической прочностью и термостабильностью. Алюминаты кальция в качестве гидравлических связующих были использованы при создании никелевых контактов КДА-3 [203], КДА-4 [204], КДА-7 [205]. Идея комплексного использования свойств АК — как компонента каталитической композиции и как гидравлического связующего — положена в основу создания никелевого катализатора диссоциации НКМ-2А [90, 91, 114]. Смешение ГКН, АК и водного раствора аммиака проводят при максимально низком отношении жидкость : твердое тело (0,2—0,3). На стадии смещения используют реакционную способность цементов, обеспечивающую их взаимодействие с ГКН. Низкое соотношение жидкость : твердая фаза позволило сохранить основную часть катализаторной массы в негидратированном виде, а на стадии гидротермального синтеза и ГТО использовать вяжущие свойства цементов. Высокая степень связывания никеля в НКМ-2 обеспечивает пониженное содержание NiO , никелевая фаза устойчива и к спеканию, и к связыванию в никельалюминиевую шпильку. Опыт получения и применения контролируемых атмосфер в черной металлургии указывает на перспективность железосодержащих контактов. Термостабильный катализатор должен содержать тугоплавкий компонент, например цементы (CaAl_2O_4 имеет температуру плавления 1600°С, CaAl_4O_7 — 1750°С). Алюминаты кальция можно вводить или непосредственно, или в виде составляющих, которые служат источниками Са и Al. При получении Fe контактов методом плавки для образования соединений $\text{Ca}_x\text{Al}_y\text{O}_z$ вполне достаточно температуры 1500—1700°С. Таким путем получают Fe-содержащие катализаторы диссоциации NH_3 марок КДА-1А [206], КДА-2 [207], КДА-1М [208]. В этих катализаторах имеется твердый раствор на основе магнетита, в образовании которого принимает участие CaAl_2O_4 . Эта серия катализаторов с высоким содержанием железа (до 77%) и высокой теплопроводностью обеспечивает разложение NH_3 до остаточного содержания $\leq 0,05\text{—}0,1\%$ при 650—950°С. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов марки КДА показал, что они устойчиво работают при температурах 700—900°С и объемных скоростях 1000—6000 ч⁻¹ не менее 5—7 лет и могут выдерживать кратковременные перегревы до 1000—1100°С [209]. Важным и перспективным направлением является получение из NH_3 на металлцементных контактах азотводородной смеси для восстановления катализаторов в период пуска установок, если другие источники водорода отсутствуют [1, 209].

VIII. КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВ

Сернистые соединения, присутствующие в технологических газах, являются сильнодействующими ядами для катализаторов, вызывают коррозию аппаратуры, приводят к загрязнению атмосферы. Промыш-

ленные методы очистки газов от вредных примесей, в том числе от соединений серы, можно разделить на три группы: адсорбционные, жидко-костные (или абсорбционные) и хемосорбционные (или хемосорбционно-каталитические) [85]. Оксидноцинковые поглотители обеспечивают хорошую очистку от H_2S , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, COS , хуже от CS_2 . При поглощении H_2S образуется ZnS , устойчивый в реакционной среде, так что эта реакция полностью смещена вправо. Согласно [24, 25, 52, 65], при формировании цинкалюмокальциевых катализаторов между $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot (\text{CaAl}_4\text{O}_7)$ и гидрокарбонатом цинка (ГКЦ) протекают реакции (3) и (4) с образованием гидроксиалюмината цинка (ГАЦ) и CaCO_3 . Термолиз ГАЦ описывается уравнением (5). Источником ZnO является ГАЦ, где отношение $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$, а также ГКЦ. Для морфологии цинцементных контактов [28] характерно наличие разных структур — блочной (носитель) и глобулярной (цинксодержащий компонент). Текстура катализаторов $\text{ZnO}-\text{CaAl}_2\text{O}_4$ и $\text{ZnO}-\text{CaAl}_4\text{O}_7$ [210] в значительной степени определяется взаимодействием компонентов. Изучение процесса формирования оксидноцинковых поглотителей сернистых газов на носителях CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 и Al_2O_3 [26, 52, 211] позволило выявить определенную закономерность: связывание ГКЦ в ГАЦ снижает активность хемосорбентов тем сильнее, чем глубже взаимодействие между ГКЦ и носителем. Степень связывания цинкового компонента в ГАЦ [26, 101, 211] убывает в ряду $\text{CaAl}_2\text{O}_4 > \text{CaAl}_4\text{O}_7 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{галлюмин}$, активность в этом же ряду растет [26]. Степень поглощения H_2S определяется при прочих равных условиях только содержанием свободной фазы ZnO . Ионы Zn^{2+} в тетраэдрических центрах поверхностной и объемной цинкалюминиевой шпинели чрезвычайно устойчивы, чем объясняется инертность поглотителей по отношению к H_2S и ингибирование процессов сульфидирования на этих контактах [212]. Взаимодействие $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ с поглотителями на основе ZnO [213] протекает по двухстадийной схеме: сначала на стадии осернения образуются ZnS и углеводород, затем уже на ZnS осуществляются реакции деструкции, гидрирования и синтеза серосодержащих соединений. Термодинамический анализ [214] показал, что присутствие в реакционной смеси водорода предотвращает распад сернистых веществ до серы, тормозит синтез тиофена и тиофана и повышает степень очистки до 80—100%. Цемент является весьма эффективным средством для грануляции ZnO [211, 215, 216]. На основе АК (а также алюминатов Sr и Ba) разработаны эффективные цинксодержащие контакты сероочистки [217—219]. Катализатор ЦКА-1 [217] обладает механической прочностью до 350—500 кг/см² при сероемкости (400°С) 27—33 мас.%. Наличие СаО в составе цемента усиливает поглотительную способность [220, 221]. С каталитической точки зрения представляют интерес цинксодержащие цементы специального назначения [222—224]. Одним из перспективных способов очистки промышленных отходящих газов с одновременной утилизацией серосодержащих соединений является процесс Клауса [225—227], в котором с использованием алюминатных цемента получают серу. В этом процессе применяют, в частности, широкопористый алюмоцементный катализатор, носящий название норвежский [226]. Введение в состав катализаторов на основе высокоглиноземистых цемента оксидов К, Ва, Р, РЗЭ позволяет существенно повысить выход элементарной серы [227]. Композицию, включающую щелочноземельный металл и оксид алюминия, прокаленную при повышенной температуре, с $S_{уд} = 100\text{—}300 \text{ м}^2/\text{г}$ и объемом пор 0,30—0,60 см³/г, предложено использовать в качестве эффективного сорбента газов, содержащих SO_x [228]. Извлечение серы из SO_2 в дымовых газах проводят восстановлением SO_2 углеводородами (C_2H_4 , природный газ) при 450—1300°С в присутствии АК, нанесенных на Al_2O_3 [229].

IX. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КОНВЕРСИИ СО ВОДЯНЫМ ПАРОМ, СИНТЕЗА И РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНОЛА

Весьма эффективными катализаторами конверсии СО водяным паром, синтеза и разложения метанола являются медьсодержащие системы, получаемые нанесением, осаждением или смешением. Для поддержания медьсодержащего компонента в активном состоянии необходимо использовать такие носители и промоторы, которые способны обеспечить равномерное распределение меди в матрице стабилизирующих компонентов.

Применение цементов позволило реализовать способ получения катализаторов химическим смешением. Достигаемая при этом глубина взаимодействия компонентов не меньше, чем в способе осаждения.

Формирование контактов. Формирование медьцементных контактов рассмотрено в [52, 65, 230—233]. В каталитической системе, полученной из гидроксокарбоната меди (ГКМ) и талюма ($\text{Са} + \text{Са}_2$), образуются гидроксоалюминат меди, карбонат кальция (в виде кальцита), гидроксиды алюминия (в виде гиббсита) и кальция (в рентгеноаморфной форме). Глубина взаимодействия ГКМ с талюмом, оцениваемая по количеству образующихся кальцита и гиббсита, увеличивается с ростом тонины помола (ТП) талюма и еще сильнее с ростом отношения $\text{Са}/\text{Са}_2$ [230, 234]. Можно отметить, что судьба анионной и катионной частей ГКМ различна: карбонат-ион переходит в кальцит, а ион меди — в гидроксоалюминат меди и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При повышенных температурах (90°C) скорость разложения ГКМ больше скорости его реакции с Са и Са_2 , при пониженных Са и Са_2 гидратируются медленно, особенно Са_2 . Гидроксоалюминат меди при термоллизе претерпевает разложение до твердого раствора $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и CuO . На основе твердого раствора при повышении температуры прокаливания до $600 - 800^\circ\text{C}$ формируется шпинель CuAl_2O_4 . Реакции в системе описываются общими уравнениями (3) — (6). В трехкомпонентной системе ГКМ — ГКЦ — талюм [230, 232] цинк способствует стабилизации медьсодержащих фаз и более однородному распределению последних в катализаторе. Оба компонента (ZnO и CuO) взаимно диспергируются. Оксид цинка, с одной стороны, стабилизирует медь, а с другой конкурирует с ней за АК, с которым они взаимодействуют по уравнениям (3) и (4). В двухкомпонентной системе ГКМ — ГКЦ также имеет место химическое взаимодействие с образованием смешанного гидроксокарбоната Cu и Zn [230, 232, 235]. Термоллиз приводит к образованию неравновесных твердых растворов Cu^{2+} в ZnO и Zn^{2+} в CuO ; методом ЭСДО обнаружено существование кластеров или ассоциатов $(\text{CuO})_x$. В восстановленных образцах значительная часть меди находится не в форме окристаллизованной Cu^0 , при этом поверхность медьсодержащего компонента увеличивается. Методом электронной микроскопии [28] показано, что в системе $\text{CuO} - \text{CaAl}_2\text{O}_4$ неупорядоченная медная фаза имеет глобулярную структуру; введение ZnO способствует образованию более устойчивой блочной структуры медной фазы. Продукты термоллиза гидроксоалюмината меди, а именно CuO , твердый раствор $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, а затем и шпинель CuAl_2O_4 обладают высокой дисперсностью, сохраняющейся до $600 - 700^\circ\text{C}$ [236, 237]. Методом термовакuumных кривых электропроводности [101, 238] установлено, что оксид меди взаимодействует с поверхностью цементов слабее, чем оксид цинка, а медь обладает высокой поверхностной подвижностью. Аналогичным методом в системе $\text{CuO} - \text{ZnO}$ [239] на поверхности найдены изолированные ионы меди и кластеры $(\text{CuO})_x$, причем и те, и другие стабилизируются ZnO . В восстановительной среде в медьцементных, как и в никельцементных системах, проявляется необычный эффект низкотемпературного разложения CaCO_3 [125, 126], который должен вызывать некоторые изменения механической прочности и поверхностных свойств образца.

Конверсия СО водяным паром. Осуществление конверсии монооксида углерода на высокоактивных медных катализаторах при низких тем-

пературах позволяет резко снизить остаточное содержание СО и повысить содержание H_2 . В [218, 240—244] описаны применяемые для этого медьсодержащие катализаторы на цементной основе. Катализатор марки НТМ проявляет высокую активность при повышенных давлениях [218]. Дополнительно обработанный НТК-10 [240] обладает механической прочностью до 600—800 кг/см², выдерживает перегревы до 300—350°С и обеспечивает остаточное содержание СО в конвертируемом газе при 200—220°С, близкое к равновесному. Упрочнение и уплотнение катализатора НТК-10 на стадии прессования, обусловлено разрушением пор размером >300 Å, уменьшение доли пор радиусом 100—200 Å сопровождается падением активности [244]. Применение $(NH_4)_2CO_3$ в качестве порообразователя в медьцементных контактах изменяет пористую структуру и снижает активность катализатора; последнее обусловлено образованием медьаммиачнокарбонатных комплексов, источника меди с повышенной способностью к рекристаллизации [245]. Воздушно-влажная и гидротермальная обработка способствует росту прочности, что позволяет использовать добавки цемента для восстановления прочности катализатора и его повторного использования [246]. Наибольшей активностью обладают катализаторы, формирование активной фазы которых включает образование гидроксоалюмината меди [65, 232, 236, 237]. По мере выделения из последнего дисперсного CuO (при повышении температуры до 600°С) активность непрерывно растет, а затем, в силу спекания меди, резко падает. По этой же причине наиболее активны контакты, формирование которых включает на первой стадии взаимодействие ГКМ и талюма, а на второй — введение ГКЦ [232], что способствует образованию максимальных количеств гидроксоалюмината меди. В твердых растворах $CuO-Al_2O_3$ и $CuO-ZnO$ медь переходит в активное состояние, обеспечивающее конверсию СО [232, 235—237].

Изучен механизм низкотемпературной конверсии СО водяным паром на медьцинкцементных катализаторах НТК-10 [247—250]. Активность катализатора связывают с его способностью адсорбировать СО в повышенных, а H_2O и CO_2 в пониженных количествах на неоднородной поверхности [247]. Реакция протекает через образование формиат-иона по слитному механизму [248]. Формиатный комплекс образуется из $CO_{адс}$ и $OH_{адс}$; последние возникают при диссоциативной адсорбции H_2O [249]. Температура диссоциативной адсорбции воды может служить критерием активности медьсодержащих контактов [250]. По данным РФЭС и РОЭС [251] активной является медь в состоянии Cu^{+1} ; цинк поддерживает медь в этом состоянии. Предложена [252—254] кинетическая модель реакции и установлена природа центров поверхности, ответственных за ее протекание. Лимитирующей стадией является поверхностная реакция формиат-иона с адсорбированным гидроксидом.

Синтез метанола. Большая часть медьсодержащих катализаторов конверсии СО активна и в синтезе CH_3OH . Это относится и к медьцинкцементному контакту [218, 233]. В синтезе метанола, как и в конверсии СО, высокую активность проявляют контакты, содержащие ГАМ [230]. Весьма эффективен медьцинковый контакт, содержащий гидравлический цемент [255]. Цементы используют и в других катализаторах синтеза CH_3OH при низком давлении [256].

Разложение метанола. Медьцинкцементные катализаторы эффективны в процессе разложения CH_3OH на СО и H_2 [257]. Дегидрированием CH_3OH в газовой фазе на медьцементном катализаторе при 150—300°С можно получить метилформиат [258, 259]. Катализатор конверсии водного CH_3OH водяным паром при 300—600°С включает металлы VIII группы, TiO_2 , SeO_2 и Са-алюминатный цемент [260].

Х. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ КИСЛОРОДА

В различных отраслях народного хозяйства существует потребность в газах высокой чистоты, в частности, без примеси O_2 . Газы, не содержащие кислорода, необходимы при гидрировании продуктов органиче-

ского синтеза, например, в производстве капролактама, при гидрировании бензола, селективном и полном гидрировании органических соединений. Инертные газы, освобожденные от O_2 , потребляются в химической, металлургической и других отраслях. Анализ данных по очистке технологических газов от O_2 [261] показал, что наиболее эффективными промышленными катализаторами являются Pt, Pd, Cu и Ni контакты на носителях. К недостаткам Pt и Pd контактов относятся их высокая стоимость, дефицитность, низкая механическая прочность. Предложен эффективный катализатор гидрирования O_2 , содержащий Ni, Cu, Al_2O_3 , $CaCO_3$ и $CaAl_2O_7$ [262—268], который способен работать, не разрушаясь (механическая прочность 300—400 кг/см²), при температурах 100—700°С и давлениях до 300 атм; остаточное содержание O_2 в Ar составляет ~0,0007 об.%. Катализаторы для очистки Ar, N_2 , H_2 [263] получают смешением гидроксокарбонатов Ni (ГКН) и Cu (ГКМ) с талюмом в присутствии водного раствора NH_4OH . Катализатор обеспечивает удаление из газа кислорода при содержании последнего до 3,0—3,5 O_2 об.%, что сопровождается повышением температуры до 750—800°С), что указывает на его высокую термостабильность и активность. Свойства талюма влияют на формирование медьникельалюмокальциевого контакта [264]. Наблюдаются две области температур восстановления (300 и 540°С). После низкотемпературного восстановления наибольшей активностью обладает катализатор с наименьшей степенью взаимодействия компонентов, что может быть вызвано, например, слабым предварительным измельчением талюма. Напротив, катализатор, в котором степень взаимодействия компонентов и содержание гидроксоалюминатов Ni и Cu достаточно велики, проявляет наибольшую активность после высокотемпературного восстановления. Рассмотрена возможность замены промышленного Pd катализатора марки АП-1 термостабильным и механически прочным никельмедным контактом НКО-2. В отличие от промышленного никельхромового катализатора, НКО-2 после продувки воздухом не дезактивируется и не изменяет своих основных характеристик [265—267]. Смешанный гидроксоалюминат Ni и Cu является источником образования никельмедных твердых растворов, обеспечивающих устойчивость активного компонента катализаторов к воздействию высоких температур и окислительной среды [268]. Близкая реакционная способность гидроксоалюминатов меди и никеля приводит к конкуренции между ними за взаимодействие с талюмом. Более реакционноспособен гидроксоалюминат меди [269]. В системе NiO—CuO на поверхности обнаружен твердый раствор на основе CuO, вероятность образования которого возрастает с повышением содержания меди и температуры обработки [270].

XI. КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ФИШЕРА — ТРОПША

Перспективными способами использования угля и природного газа являются их превращение в синтез-газ с последующим получением углеводородов. На основе алюмокальциевых цементов разработаны высокопрочные и термостабильные Co- и Ni-катализаторы с промотирующими добавками (CuO, MgO) для проведения реакций с участием синтез-газа [271—275]. Их селективность можно менять, варьируя состав и условия предварительной обработки водородом. Промотирование MgO способствует усилению полимеризующих свойств, а модификация оксидом меди позволяет ограничить рост углеродной цепи 5—10 атомами углерода. Увеличение давления до 0,82 МПа приводило к увеличению выхода жидких углеводородов и к появлению в продуктах углеводородов с высокой температурой плавления (синтетический церезин).

Отличительной особенностью механизма формирования кобальт-алюмокальциевых контактов, как и других алюмокальциевых катализаторов, является взаимодействие компонентов (CA и CA_2) с гидроксокарбонатом Co (ГКК), приводящее к созданию носителя с развитой по-

верхностью и активного компонента, распределенного на этой поверхности. Катализаторы проявляют максимальную селективность в отношении синтеза жидких углеводородов при степени восстановления металла 65—84%, что требует высокотемпературной обработки водородом (550°С) [29]. Одним из предшественников каталитически активной фазы является гидроксоалюминат Со (ГАК) [274, 275], восстановление которого протекает при 550—650°С. Модифицирование Со-катализаторов СиО путем введения гидроксокарбоната Си позволяет резко снизить температуру восстановительной активации контактов на 100—150° и увеличить выход жидких углеводородов C_4 — C_{10} [30, 272, 276]. При получении Со—Си катализаторов образуется многофазная система с развитой поверхностью ($S_{уд} = 170 \text{ м}^2/\text{г}$); обнаружено воздействие обоих компонентов на формирование межфазной границы [30]. Методом термовакuumных кривых электропроводности установлено [276], что СиО образует твердый раствор в Co_3O_4 , т. е. возникает кобальтит Си переменного состава со структурой шпинели $Si_xCo_{3-x}O_4$ ($0 < x < 1$), обнаруженный как в объеме, так и на поверхности. Носитель облегчает взаимодействия между оксидами и стабилизирует поверхностный кобальтит, который обнаруживается уже при содержании СиО 5% и температуре 200°С. Оксид меди проявляет склонность концентрироваться на поверхности частиц, что приводит к обогащению медью поверхностного кобальтита по сравнению с объемным. Кобальт- и никельцементные контакты с промоторами рассматриваются как перспективные катализаторы для синтезов на основе СО и H_2 [277].

ХИ. ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КОНТАКТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Наличие разнообразных центров кислотно-основной природы в цементомсодержащих катализаторах [17, 52, 61—65, 70] позволяет с полным основанием предполагать, что эти контакты, в частности, алюмокальциевые, и без введения каких-либо других элементов, способны проявлять активность в реакциях изомеризации углеводородов и превращения спиртов. На алюминатах кальция с развитой поверхностью (галюминах) интенсивно протекают процессы дегидратации и дегидрирования изопропанола [52, 62, 65]. Дегидратация спирта протекает на паре кислотно-основных центров по двухцентровому механизму с участием β -СН-групп реагента, а дегидрирование — на основных центрах с участием α -СН-групп. Дегидратация α -ацетиленовых карбинолов (пропаргилового спирта, диметилэтинилкарбинола) [278] также осуществляется на алюминатах кальция по двухцентровому механизму с участием кислотно-основных центров. Расщепление α -ацетиленовых карбинолов с образованием ацетилена является признаком наличия основных центров. С ростом отношения CaO/Al_2O_3 активность катализатора в реакции расщепления растет. Уменьшение содержания СаО или блокировка основных центров путем адсорбции кислоты усиливает дегидратацию спирта. Галюмины на основе алюмокальциевых цементов являются эффективными катализаторами обратимой изомеризации метилацетилена в аллен [279—285]. Каталитическая изомеризация метилацетилена служит доступным способом расширения сырьевой базы аллена в промышленном масштабе. Получаемые на основе аллена продукты находят широкое применение в различных областях хозяйства (краски, кожи, мономеры, клей, лекарства и др.) [285]. Обратимая мономолекулярная реакция изомеризации описывается уравнением первого порядка [279, 282]. Максимальная величина удельной константы скорости реакции достигается при определенном соотношении кислотных и основных центров в галюминах, реакция тормозится как кислотами (фенол), так и основаниями (пиридин) [279—282]. Разработаны эффективные каталитические способы получения равновесной смеси аллена с метилацетиленом из газов пиролиза (метилацетиленовая фракция) [283, 284].

ХІІІ. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Область применения высокоглиноземистых цементов, особенно алюминатов щелочноземельных металлов в катализе в последние годы непрерывно расширяется, охватывая самые разные процессы превращения различных азот-, серо- и углеродсодержащих соединений, начиная с получения целевых продуктов и кончая глубокой очисткой отходящих газов. Последняя задача приобретает все большее значение с экологической точки зрения.

Образование и превращение азотсодержащих соединений. Известен способ получения окислов азота путем ионизации воздуха пучком электронов или γ -лучами в присутствии АК с развитой поверхностью (галлюминов) [286]. Система оксид кобальта (Co_3O_4)—АК представляет собой эффективный и термостабильный катализатор окисления NH_3 [287—291]: при 650°C выход NO составляет 91,0% [291]. Полагают [287, 289], что CaAl_2O_4 активизирует Co_3O_4 . Известен механически прочный контакт для окисления NH_3 , включающей оксиды Ca , Al , Fe , Sr , прокаленные при $875\text{—}900^\circ\text{C}$ [292]. Для повышения активности Fe -содержащего катализатора синтеза NH_3 в него вводят CaAl_2O_4 [293]. Применение АК позволяет получать катализаторные Fe -содержащие блоки для колонн синтеза NH_3 с повышенной механической прочностью и высокими эксплуатационными характеристиками [294]. Разложение карбонатной составляющей в этих контактах [295] происходит в результате каталитического действия высокодисперсного металла (Fe). Аналогичный эффект вызывают и другие металлы [125, 126]. Отмечено интенсивное обогащение поверхности промышленного катализатора синтеза NH_3 марки BASF-56-10 оксидами Al и Ca , действующими совместно как поверхностные промоторы [296].

Очистка отходящих газов от CO . Платиновые, родиевые и рутениевые катализаторы на носителе, в который входят цементы и АК, способны проводить полное окисление CO уже при комнатной температуре [297—304]. Содержание АК составляет 35—90% [299]. Применяют АК, содержащие от 15 до 35% CaO [300]. Помимо Pt и Pd рекомендуется вводить и соединения металлов группы железа (Fe , Co , Ni) [305], а также Cu , Ag , Au , Mn , Cr , Sn , Pb [306]; эти контакты отличаются высокой стабильностью в процессе эксплуатации. Для удаления CO используют также MnO_2/AK [307]. Наличие АК позволяет проводить окисление CO на этих контактах и в присутствии SO_2 [308]. Оксиды Fe и Cu являются эффективными промоторами катализаторов на основе MnO_x и АК [309]. Алюмомедноокисные катализаторы с отношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuO}=3:1$, модифицированные алюминатами Ca , Sr , Ba , позволяют проводить окисление CO при $150\text{—}450^\circ\text{C}$ [310].

Очистка газовых выбросов. Для очистки отработанных газов, в том числе и выхлопных, от CO и углеводородов применяют достаточно термостойкую каталитическую систему $\text{MnO}_2\text{—AK}$ [311—315]. В качестве компонента цемента можно использовать силикат Ca и портландцемент [314]. Активными компонентами катализатора, кроме Mn , являются также оксиды Ni , Co , Cu , Fe , Cr [316—322]; помимо АК вводят также адюминаты Ba или Sr [317]. Цемент, как компонент катализатора, повышает его активность и термостабильность [317]. Цементсодержащая композиция обладает широким спектром действия и позволяет удалять не только углеводороды и CO , но также SO_2 и NO [318, 320]. Описаны катализаторы, включающие металлы Pt -группы (Pt , Pd), а также активированный уголь и АК [323—325]. Контакт, состоящий из шпинели $\text{M}_1^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{O}_4$ ($\text{M}_1^{2+}=\text{Mn}$, Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Ba ; $\text{M}_2^{3+}=\text{Fe}$, Al), АК и оксидов металлов, активных в процессах окисления, обладает высокой механической прочностью, пористостью и термостойкостью [326]; он пригоден для окисления CO , углеводородов, SO_2 , оксидов азота, жирных кислот, альдегидов, аминов и других соединений, образующихся в процессе приготовления пищи. Эффективный носитель для катализатора

очистки выхлопных газов содержит Al_2O_3 с добавками АК [327]. В [328] описан не содержащий Мп и платиноидов активный медникельалюмокальциевый катализатор очистки выхлопных газов.

Каталитическое горение органических соединений. Процессы каталитического горения сопровождаются большими тепловыми эффектами, повышением температуры, что создает жесткие условия эксплуатации, приводящие к спеканию и потере активности катализатора. Высокая температура плавления алюминатов Са, Sr, Ва служит предпосылкой для создания на их основе термостабильных и высокоактивных контактов каталитического горения [74, 75, 329, 330]. Спекание $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ резко подавляется введением оксидов Са, Sr, Ва, способствующих образованию структуры алюмината; описан катализатор $\text{CoO—BaO—Al}_2\text{O}_3$, обладающий развитой поверхностью, что обусловлено образованием $\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, и проявляющий высокую активность в реакции горения CH_4 [74, 75]. Диспергирование катионов Мп в матрице алюмината Ва позволило создать контакт состава $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{20}$, который значительно превосходит по активности такие известные катализаторы дожигания как $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ и LaCoO_3 [330].

Парциальное окисление углеродсодержащих молекул. Для получения серебросодержащего катализатора окисления этилена в этиленоксид используют композицию высокой чистоты, включающую Al_2O_3 с добавками алюминатов бария, которая обладает низкой $S_{\text{уд}}$ и большой механической прочностью [76]. Катализатор парциального окисления углеводородов состоит из NiO , Al_2O_3 и АК [331]. В катализаторе окисления C_3H_6 и $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ в ненасыщенные альдегиды и кислоты [332] в качестве носителя предложено использовать CaAl_2O_4 . В серии работ [333—335] исследовалась возможность окислительного превращения $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ до CH_2O над нанесенными на талюм ($\text{CaAl}_2\text{O}_4 + \text{CaAl}_4\text{O}_7$) оксидами Мо, V, W. Окислительное дегидрирование метанола сопровождается окислением его до CO и CO_2 , а также дегидратацией до $(\text{CH}_3)_2\text{O}$.

Реакции гидрирования и дегидрирования, гидрогенолиза и алкилирования углеродсодержащих соединений. Селективное дегидрирование алкилароматических углеводородов до стирола и его производных проводят на Fe—Cr катализаторах, содержащих АК, портландцементы или глиноземистый цемент [336—341]. Роль цементов многозначна: они увеличивают селективность, выступают в качестве связующего. Введение CaAl_2O_4 в медьалюминиевые и медьмагниевые катализаторы дегидрирования циклогексанола повышает жесткость их скелета и способствует подавлению реакции дегидратации, тем самым увеличивая селективность процесса [342—344]. Алюмокальциевый цемент или АК с атомным отношением Са/Ал — 1/(4—10), подвергнутый термообработке при $\sim 1000^\circ\text{C}$, после введения Pd используют для селективного гидрирования примесей более ненасыщенных соединений (C_2H_2) в присутствии менее ненасыщенных (C_2H_4) [345, 346]. Показана возможность дегидроциклизации *n*-гексана на алюмохромкальциевых катализаторах [347]. Добавки (25%) оксидов щелочноземельных металлов, лучше СаО, увеличивают пробег, активность, селективность катализатора 0,1—5% $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ в промышленном одностадийном способе получения циклогексанона высокой степени чистоты гидрированием фенола при $130\text{—}160^\circ\text{C}$ [348]. Лучшим носителем для катализатора синтеза стирбена и его производных окислительным дегидрированием толуола и его производных в паровой фазе является АК или алюминатный цемент Alcoa—CA-25 [349—357]. В процессе смешения и высокотемпературной (до 800°C) обработки носитель взаимодействует с активным компонентом; основной характер носителя предохраняет контакт от зауглероживания.

Показана возможность применения каталитических систем $\text{Ni—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$, $\text{Ni—Al}_2\text{O}_3\text{—SrO}$, $\text{Ni—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ для жидкофазного гидрогенолиза глюкозы с целью получения глицерина и гликолей [358—362]. Основные свойства цемента положительно влияют на процесс, который преимущественно протекает в среде с высоким рН. В силу высо-

кой коррозионной способности среды для увеличения стабильности контакта полезно провести карбонизацию поверхности. Композиции $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{CaO} + \text{SrO})/\text{Al}_2\text{O}_3$, $(\text{CaO} + \text{NiO})/\text{Al}_2\text{O}_3$ запатентованы [363] как катализаторы получения C_3H_8 из C_4H_{10} при 350—700°С; конверсия C_4H_{10} достигает 91%, выход C_3H_8 50%, отношение $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_4 = 2,7$. Катализатор крекинга высококипящих фракций с большим отношением C/H состоит из АК (C_{12}A_7 , CA_6 , CA , CA_2) и алюминатов Ba и Sr, подвергнутых спеканию при 1300—1500°С, с добавкой 0,1—3% активаторов (ванадаты K) [364]. Алкилирование циклопентадиена и его производных низшими алканолами (C_4) проводят в присутствии гетерогенных катализаторов основной природы, в качестве которых используют, например, прокаленную при 1000°С и обработанную водой смесь $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Al_2O_3 [365].

* * *

Авторы постарались дать анализ основных тенденций и важнейших направлений развития гетерогенного катализа с применением цементсодержащих контактов.

С цементсодержащими катализаторами не без основания связывают надежды на реализацию самых различных низко- и высокотемпературных процессов в органической и неорганической технологии. К настоящему времени создано новое научное направление, связанное с приготовлением оксидных и металлооксидных смешанных цементсодержащих катализаторов. Начинают развиваться работы по созданию нанесенных цементсодержащих катализаторов. Разработаны физико-химические основы синтеза цементсодержащих катализаторов, носителей и адсорбентов, используемых для газофазных и жидкофазных процессов, исследованы закономерности упрочения их структуры на стадиях таблетирования и гидратационного твердения. Для приготовления таких катализаторов наряду с уже достаточно известными алюминатами Ca, Sr, Ba и высокоглиноземистыми цементами типа талюм (ТУ-6-03-399-78) начинают успешно применять цементы алюминотермического производства типа ВЦ-70, ВЦ-75 (ТУ-21-20-60-84), а также специально разработанный высокоглиноземистый цемент, получивший название талюмин (ТУ 113-03-31-50-88). Разработаны физико-химические основы приготовления новых особо чистых высокоглиноземистых цемента [9, 32].

Только в Советском Союзе цементсодержащие катализаторы применяют более чем на ста заводах. К настоящему времени известно более 200 патентов и авторских свидетельств, касающихся катализаторов на цементной основе. Разрабатываются установки для производства цементсодержащих катализаторов по универсальной и гибкой технологии. Можно ожидать, что применение цементсодержащих катализаторов будет способствовать решению проблем экономии сырья и энергии, эффективной переработки углеродсодержащего сырья в целевые продукты, защиты окружающей среды и создания безотходных производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голосман Е. З. // Хим. пром.-сть. 1986. № 7. С. 3.
2. Голосман Е. З. Катализаторы и носители на основе цемента. Деп. в ОНИИТ-ХИМ, г. Черкассы 02.01.86, № 10-хн. РЖХ, 1986. 10Л211 Деп.
3. Голосман Е. З. Использование цемента в катализаторах, носителях, адсорбентах. Обз. инф. Сер. Азот. пром. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 37 с.
4. Дэзиско В. А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 263 с.
5. Рубинштейн А. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 26.
6. Катализаторы, применяемые в азотной промышленности. Каталог. Под ред. А. М. Алексеева. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1979. 22 с.
7. Якерсон В. И. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1971. 302 с.
8. Якерсон В. И., Голосман Е. З., Соболевский В. С. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 186. С. 1106.
9. Кузнецова Т. В., Талабер И. Глиноземистый цемент. М.: Стройиздат, 1988. 267 с.
10. Буянов Р. А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
11. Борсков Г. К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.

12. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Мамаева И. А., Боевская Е. А. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 392.
13. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Боевская Е. А. и др. // Высокотемпературная химия силикатов и окислов. Тр. III Всесоюз. совещ. по высокотемп. химии силикатов и окислов. Л.: Наука, 1972. С. 194.
14. Голосман Е. З. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ГИАП, 1970. 120 с.
15. Golosman E., Jakerson W., Sobolewski V. // Ideen des exakten Wissens. 1974. N. 6. S. 11.
16. Якерсон В. И., Голосман Е. З. // Теорет. и эксперим. химия. 1975. Т. 11. С. 188.
17. Соминский С. Д., Якерсон В. И., Лафер Л. И. и др. // Тез. докл. V Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Иркутск, 1978. С. 19.
18. Якерсон В. И., Данюшевский В. Я., Лафер Л. И. и др. // Тез. докл. Респуб. конф. по молек. спектр. Киев: Наук. думка, 1972. Ч. III. С. 37.
19. Якерсон В. И., Голосман Е. З. // 1-st Czechosl. Conf. on Prepar. and Properties of Metal Heterogeneous Catalysts. Běchyně near Tábor. 1982. P. 114.
20. Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1983. С. 16.
21. Ниссенбаум В. Д., Якерсон В. И., Данюшевский В. Я. и др. // Тез. докл. IX Всесоюз. совещания по термическому анализу (Ужгород, 1985). Киев, 1985. С. 79.
22. Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Тез. докл. I Всесоюз. совещания по проблемам дезактивации катализаторов. Уфа, 1985. С. 42.
23. Якерсон В. И., Голосман Е. З. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Катализ и каталитические процессы произ-ва хим.-фарм. препаратов». Москва, 1985. Ч. 1. С. 27.
24. Лафер Л. И., Голосман Е. З., Артамонов В. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2469.
25. Артамонов В. И., Мамаева И. А., Боевская Е. А. и др. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. С. 903.
26. Артамонов В. И., Голосман Е. З., Якерсон В. И., Рубинштейн А. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 988.
27. Артамонов В. И., Боевская Е. А., Калачева Н. Б. и др. // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. С. 2015.
28. Дашевский М. И., Якерсон В. И., Соминский С. Д., Рубинштейн А. М. // Тез. докл. XI Всесоюз. конф. по электронной микроскопии (Таллинн, 1979). М.: Наука, 1979. Т. I. С. 305.
29. Лапидус А. Л., Брук И. А., Мальцев В. В. и др. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. С. 863.
30. Лапидус А. Л., Франкфурт Г. И., Соминский С. Д. и др. // Тез. докл. IV Москов. конф. по органической химии и технологии. М., 1985. С. 204.
31. Румянцев П. Ф., Хотимченко В. С., Никущенко В. М. Гидратация алюминатов кальция. Л.: Наука, 1964. 79 с.
32. Кузнецова Т. В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы. М.: Стройиздат, 1986. 209 с.
33. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 407 с.
34. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1972. 351 с.
35. Сиражиддинов Н. А., Кадырова З. Р. Алюминаты и галлаты щелочноземельных металлов. Ташкент: ФАН, 1986. 137 с.
36. Алексеев А. И. Гидроалюминаты и гидрогранаты кальция. Ленинград: ЛГУ, 1985. 182 с.
37. Рамачандран В. С. Применение дифференциального термического анализа в химии цементов. М.: Стройиздат, 1977. 407 с.
38. А. с. 310516 СССР // Б. И. 1972. № 9. С. 222.
39. Мамаева И. А., Боевская Е. А., Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 749.
40. Тейлор Х. Ф. У. Химия цементов. М.: Стройиздат, 1969. 509 с.
41. Jeewanatram J., Dent Glasser L. S. // Nature. 1962. V. 194. P. 764.
42. Рой Д. М., Рой Р. // IV Междунар. конгресс по химии цемента. М.: Стройиздат, 1964. С. 249.
43. А. с. 449529 СССР // Б. И. 1976. № 9. С. 205.
44. Лафер Л. И., Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. С. 1922.
45. Лафер Л. И., Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Там же. 1973. С. 2696.
46. Кузнецова Т. В., Чукин Г. Д., Лютикова Т. А., Шишкина Л. Д. // Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М.: Наука, 1986. С. 30.
47. Данциг Г. А., Рыбакова С. М., Якерсон В. И., Голосман Е. З. // Новые сорбенты для молекулярной хроматографии. Сб. научн. тр. по газ. хроматографии. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973. С. 38.
48. А. с. 396624 СССР // Б. И. 1973. № 36. С. 96.
49. Киселев А. В., Яшин Я. И. Тазоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 244 с.
50. Греченко А. Н., Голосман Е. З., Тertichnik З. А. и др. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1233.
51. Греченко А. Н., Ефремов В. Н., Боевская Е. А. и др. // Там же. 1975. Т. 16. С. 1290.

52. Соминский С. Д. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1980. 186 с.
53. Якерсон В. И., Ниссенбаум В. Д., Голосман Е. З., Мاستихин В. М. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1419.
54. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1986. 781 с.
55. Чувылкин Н. Д., Ханчина Т. Ю., Якерсон В. И., Казанский В. Б. // Тез. докл. X Всесоюз. семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе» 1988. С. 137.
56. Christensen A. N., Lehmann M. S. // J. Solid State Chem. 1984. V. 51. P. 196.
57. Ниссенбаум В. Д., Данюшевский В. Я., Голосман Е. З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 2427.
58. Хургин Ю. И., Ниссенбаум В. Д., Беляков Е. В. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. С. 929.
59. Трофимов А. Н., Чураева И. А. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1987. С. 58.
60. Медин А. С., Боровков В. Ю., Ниссенбаум В. Д. и др. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 891.
61. Паукштис Е. А., Ниссенбаум В. Д., Юрченко Э. Н. и др. // Тез. докл. IX Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Иркутск, 1986. С. 27.
62. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н., Якерсон В. И. и др. // Тез. докл. VII Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». М., 1982. С. 35.
63. Соминский С. Д., Якерсон В. И., Лафер Л. И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1917.
64. Соминский С. Д., Лафер Л. И., Якерсон В. И. и др. // Тез. докл. VI Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Алма-Ата, 1980. С. 20.
65. Соминский С. Д., Якерсон В. И., Лафер Л. И. и др. // Оптические методы в адсорбции и катализе. Иркутск, 1980. С. 48.
66. А. с. 271494 СССР // Б. И. 1970. № 18. С. 19.
67. Заявка № 52-101700 Япония // С. А. 1978. V. 88, 63787.
68. Nishino A., Numoto H., Takeuchi Y., Ono Y. // J. Japan. Soc. Powder and Powder Met. 1983. V. 34. P. 107. РЖХим. 1988. 11Л 227.
69. А. с. 1377257 СССР // Б. И. 1988. № 8. С. 62.
70. Yamazoe N., Kawamura S., Tomita T., Seiyama T. // J. Japan. Petr. Inst. 1980. V. 23. P. 397; РЖХим. 1981. 7Н161.
71. Schulze A. R., Müller-Buschbaum H. K. // Z. anorg. und allg. Chem. 1981. B. 475. S. 205.
72. Hörkner W., Müller-Buschbaum H. K. // Ibid. 1979. B. 451. S. 40.
73. Lindop A. J., Goodwin D. W. // Acta cryst. 1972. V. B. 28. P. 2625.
74. Mashida M., Eguchi K., Arai H. // J. Catal. 1987. V. 103. P. 385.
75. Mashida M., Eguchi K., Arai H. // Chem. Lett. 1986. P. 151.
76. Пат. 4428863 США / С. А. 1984. V. 100, 127499.
77. А. с. 410803 СССР // Б. И. 1974. № 2. С. 19.
78. Кузнецова Т. В., Потапова Е. Н., Мурашкина И. В., Горелик А. С. // М.: МХТИ, 1987. Деп. в ВИНТИ 24.08.87. № 6170-В; РЖХим, 1987. 23М152. Деп.
79. Пащенко А. А., Тарасевич Ю. И., Лысюк А. Г. // Цемент. 1988. № 3. С. 12.
80. Семикова С. Г., Калмыкова И. А., Андреев В. В., Сороко В. Е. // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 2364.
81. Мchedlov-Петросян О. П., Лихачева В. А., Ушеров-Маршак А. В. // Тр. конф. по вопросам геол., физ.-хим. свойств и применения природных цеолитов. Тбилиси, 1985. С. 362.
82. Sersale R., Frigione G. // Chim. e Ind (Ital.) 1985. V. 67. P. 177.
83. Федоров Н. В., Кожевников Л. В., Борисова В. Б., Лыгина О. Е. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 38. С. 209. — Деп. в ВИНТИ 4.04.84, № 1899-84.
84. Цанов Ц., Иванов Д. // Строит. материалы и силикатна пром-ть (Болг.) 1971. Т. 12. № 5. С. 8; РЖХим. 1972. 5Л230.
85. Справочник азотчика / Под ред. Е. А. Мельникова. М.: Химия, 1986. 512 с.
86. Производство аммиака / Под ред. В. П. Семенова. М.: Химия, 1985. 368 с.
87. Веселов В. В. Кинетика и катализаторы конверсии углеводородов. Киев: Наук. думка, 1984. 272 с.
88. Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по кинетике и механизму р-ций в твердом теле. Кемерово, 1981. С. 122.
89. Ефремов В. Н. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ГИАП, 1980. 247 с.
90. Греченко А. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1984. 209 с.
91. Бельмес М. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1985. 238 с.
92. Греченко А. Н., Нечуговский А. И., Кузнецова Т. В., Голосман Е. З. // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. С. 576.
93. Боевская Е. А., Якерсон В. И., Голосман Е. З. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 2608.
94. Боевская Е. А., Якерсон В. И., Голосман Е. З. и др. // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. С. 491.
95. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Алексеев А. М. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. С. 1641.
96. Боевская Е. А., Акимов В. М., Соболевский В. С. и др. // Там же. 1974. Т. 17. С. 1428.

97. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Боевская Е. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 1274.
98. Романова Н. И., Голосман Е. З., Данциг Г. А. и др.//Там же. 1971. С. 1453.
99. Голосман Е. З., Клячко-Гурвич А. Л., Якерсон В. И. и др.//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1036.
100. Ефремов В. Н., Артамонов В. И., Греченко А. Н. и др.//Коллоидн. журн. 1977. С. 143.
101. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Якерсон В. И. и др.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 937.
102. Березина Ю. И., Шумилкина В. А., Семенова Т. А. и др. Обзор. инф. Серия «Азот. пром-сть». М.: НИИТЭХИМ, 1986. 50 с.
103. Кусумано Дж. А., Делла Бетта Р. А., Леви Р. Б. Каталитические процессы переработки угля. М.: Химия, 1984. 286 с.
104. Пат. 1938079 ФРГ//С. А. 1970. V. 72, 110748.
105. Пат. 3549556 США//РЖХ. 1971, 16Л181П.
106. А. с. 374900 СССР//Б. И. 1978. № 38. С. 213.
107. А. с. 420327 СССР//1974. № 11. С. 21.
108. А. с. 428773 СССР//Б. И. 1974. № 19. С. 16.
109. Пат. 2461482 ФРГ//РЖХ. 1978, 17Л200П.
110. А. с. 440023 СССР//Б. И. 1981. № 34. С. 314.
111. Пат. 2816035 ФРГ//С. А. 1980. V. 92, 131843.
112. Пат. 82688 СРР//С. А. 1984. V. 101, 117552.
113. Пат. 90188 СРР//С. А. 1987. V. 107, 137331.
114. А. с. 1264976 СССР//Б. И. 1986. № 39. С. 24.
115. Пат. 92600 СРР//С. А. 1988. V. 109, 57631.
116. Smith D. E., Tien T. Y., Van Vlack L. H.//J. Amer. Ceram. Soc. 1969. V. 52. P. 459.
117. Appel M. P. J. A.//Ibid. 1971. V. 54. P. 152.
118. Krischner H., Torkar K., Kolbesen B. O.//J. Solid. State. Chem. 1971. V. 3. P. 349.
119. Ефремов В. Н., Данюшевский В. Я., Греченко А. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1315.
120. Евлевский Г. М., Шашков А. В., Греченко А. Н. и др.//Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1979. С. 73.
121. Епишко Г. Ф., Ефремов В. Н., Голосман Е. З.//Завод. лаб. 1982. Т. 48. № 7. С. 72.
122. Греченко А. Н., Голосман Е. З., Конторович С. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. неорг. м-лы. 1982. Т. 18. С. 1032.
123. Греченко А. Н., Голосман Е. З., Конторович С. И. и др.//Там же. 1983. Т. 19. С. 1576.
124. Бельмес М. Н., Греченко А. Н., Голосман Е. З.//Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 1968.
125. Голосман Е. З., Ефремов В. Н., Якерсон В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2836.
126. Голосман Е. З., Ефремов В. Н., Караманенко С. В., Якерсон В. И.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1220.
127. Крейндель А. И. Дис. ... канд. техн. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1972. 110 с.
128. Крейндель А. И., Соболевский В. С., Якерсон В. И. и др.//Газовая пром-сть. 1972. № 8. С. 42 — Дел. 60Д.
129. Крейндель А. И., Соболевский В. С., Голосман Е. З., Якерсон В. И.//Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 408.
130. Ибраева З. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1988. 180 с.
131. Ибраева З. А., Некрасов Н. В., Якерсон В. И. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 29. С. 386.
132. Ибраева З. А., Некрасов Н. В., Гудков Б. С. и др.//Химич. кинетика в катализе. Кинетич. модели неорг. р-ций. Черногоровка, 1987. С. 547.
133. Ибраева З. А., Некрасов Н. В., Бейсембаева З. Т., Киперман С. Л.//Теорет. и эксперим. химия. 1988. Т. 24. С. 254.
134. Григорьев В. В. Дис. ... канд. техн. наук. М.: ГИАП, 1973. 152 с.
135. Григорьев В. В., Алексеев А. М., Голосман Е. З. и др.//Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 975.
136. Якерсон В. И., Лафер Л. И., Рубинштейн А. М.//Проблемы кинетики и катализа. Т. 16. М.: Наука, 1975. С. 48.
137. Mills G. A., Steffgen F. W.//Catal. Rev. 1973. V. 8. P. 173.
138. Sachtleir W. M. H.//Proc. VIII Int. Congr. Catal. V. I. Weinheim. 1984. P. 151.
139. Ивановский А. Ф., Гильденберг Е. З., Бритина Г. А. и др.//Тр. ГИАП. М.: ОНТИ, 1982. С. 20.
140. Справочное руководство для производства аммиака и водорода/Под ред. В. П. Семенова. Л.: Химия. 1973. 248 с.
141. Веселов В. В., Галенко Н. П.//Катализаторы конверсии углеводородов. Киев: Наук. думка, 1979. 192 с.
142. Производство технологического газа для синтеза аммиака и метанола из углеводородных газов/Под ред. А. Г. Лейбуш. М.: Химия, 1971. 185 с.
143. Эллис К.//Химия углеводородов нефти и их производных. М.: ОНТИ, 1936. Т. 1. С. 317.
144. Шполянский М. А., Лейбуш А. Г.//Тр. ГИАП. М.: Госхимиздат, 1956. № 5. С. 126.
145. Леванюк Т. А., Галенко Н. П., Веселов В. В. и др.//Хим. технология. Научно-произв. сб. 1971. № 6(60). С. 36.
146. Chowdhury R. L., Sahay B. P., Mikhherjee D. K. et al.//Technology (India). 1971. V. 8. P. 17.

147. Веселов В. В., Галенко Н. П., Кирпичев В. С. и др.//Катализ и катализаторы. Республ. межведом. сб. 1971. Вып. 8. С. 68.
148. Bahadur N., Randey R. N., Natl S. K.//Technology (India). 1972. V. 9. P. 139.
149. Семенова Т. А., Лейтес И. Л., Аксельрод Ю. В. и др. Очистка технологических газов. М.: Химия, 1977. 488 с.
150. Пат. № 48-10362 Япония//РЖХим. 1974, 6Л142П.
151. Пат. 1522866 Франция//С. А. 1969. V. 70, 116878.
152. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. 385 с.
153. Smith P. H.//Nitrogen. 1974. № 88. P. 47.
154. Mikhherjee D. K., Misra J., Randey N. K. et al.//Technology. (India). 1974. V. 11. P. 13.
155. А. с. 483126 СССР//Б. И. 1975. № 33. С. 16.
156. Пат. 4101449 США//РЖХим. 1978. 9Л230П.
157. Заявка 2358924 Франция//Изобр. в СССР и за рубежом. 1978. № 14.
158. Заявка № 1571865 Великобритания//Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. № 19. С. 20.
159. Заявка 2722333 ФРГ//С. А. 1978. V. 88, 111222.
160. Пат. № 50-18378 Япония//С. А. 1976. V. 84, 76687.
161. Михалева Э. Ф., Попова А. П., Райков Б. С. и др.//Хим. пром-сть. 1984. № 2. С. 78.
162. Ягодкин В. И., Кириллов И. П., Федюкина И. И. и др.//Исследование катализаторов произв-ва аммиака. Тр. ГИАП. М.: ОНТИ, 1985. С. 49.
163. Ягодкин В. И., Федюкин Ю. Г., Соколов С. М. и др.//Там же. С. 61.
164. Ягодкин В. И., Кириллов И. П., Кругликова Н. А. и др.//Там же. С. 69.
165. Пат. 127129 ПНР//С. А. 1985. V. 102, 81543.
166. Пат. 127128 ПНР//С. А. 1985. V. 102, 98219.
167. Денбовецкая Е. Н., Федченко Л. Ю., Веселов В. В.//Хим. технология (Киев). 1985. № 4. С. 20.
168. А. с. 1168281 СССР//Б. И. 1985. № 27. С. 35.
169. Пат. 161127 ГДР//С. А. 1985. V. 103, 90230.
170. А. С. 1315448 СССР//Б. И. 1987. № 21. С. 101.
171. Казаков Е. В., Ягодкин В. И., Елисеева Л. Б.//Тр. ГИАП. М.: ОНТИ, 1987. С. 10.
172. Тюкова О. А.//Хим. пром-сть за рубежом. Обз. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1987. С. 1.
173. Назаров Э. К., Дубяга Н. А., Семенова Л. В., Ивановский А. Ф.//Атомно-водородная энергетика и технология. М.: Энергоатомиздат, 1986. Вып. 7. С. 3.
174. Рудницкий Л. А., Соболева Т. Н., Бондарцова И. И. и др.//Там же. 1987. Вып. 3. С. 53.
175. Дубяга Н. А., Лукин В. В., Назаров Э. К. и др.//Там же. 1987. Вып. 1. С. 16.
176. Bareicki J., Nazimek D., Grzegorzcyk W. et al.//Pol. J. Chem. 1981. (1983). V. 55. P. 1839.
177. Пат. 243647 ГДР//С. А. 1987. V. 107, 80828.
178. Пат. 4415484 США//РЖХ. 1984, 20Л179П.
179. Пат. 896502 Бельгия//С. А. 1983. V. 99, 215550.
180. Пат. 896503 Бельгия//С. А. 1983. V. 99, 215549.
181. Бахтадзе В. Ш., Джанджгава Р. В., Мосидзе В. П.//Каталитическая конверсия углеводородов. Киев: Наук. думка, 1978. С. 17.
182. Бахтадзе В. Ш., Джанджгава Р. В., Мосидзе В. П., Мдивани В. М.//Там же. 1981. С. 33.
183. А. с. 1109193 СССР//Б. И. 1984. № 31. С. 24.
184. А. с. 1253661 СССР//Б. И. 1986. № 32. С. 46.
185. А. с. 1351653 СССР//Б. И. 1987. № 42. С. 26.
186. Федоров Г. И., Кижжаев Б. В., Измайлов Р. И.//Деп. в ВИНТИ 2.01.80, № 46-80.
187. Udrea M., Caragheorghopol A., Crisal D. et al.//Abstr. II Nat. Congr. Chem. Bucharest. 1981. Pt 1. P. 353; РЖХим. 1982. 7Б1395.
188. Caragheorghopol A.//Гетерогенный катализ. Тр. V Междунар. симпоз. по гетерог. катализу. Варна, 1983 г. Ч. 2. Р. 321.
189. Молодоженко Т. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР. 1982. 213 с.
190. De Korte P. H. M., Doesburg E. B. M., De Winter C. P. J., van Reijen L. L.//Proc. Int. Symp. Solid State React. Inorg. Solids. Wageningen, 1985. Solid State Ionics. 1985. V. 16. P. 73.
191. Banerjee S., Munjumdar D. S., Bhattacharyya N. B., Gnosh P. K.//J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ. 1975. V. 23. P. 40.
192. Mills B. E., Hughes D. O.//J. Appl. Chem. Biotechnol. 1976. V. 26. P. 509.
193. Tomita T., Kikuchi K., Sakamoto T., Ohtsuka K.//J. Japan. Petrol. Inst. 1979. V. 22. P. 311.
194. Бельмес М. Н., Померанцев В. М.//Гетерог. каталитич. процессы. Межвуз. сб. научн. тр. Л.; 1985. С. 153.
195. Бельмес М. Н., Григорьев Е. Г., Греченко А. Н. и др.//Там же. 1984. С. 59.
196. Шишков Д. С., Велинова Ц. Н., Волков В. В. и др.//Тр. V Междунар. симпоз. по гетерог. катализу. Варна, 1983. С. 199.
197. Shishkov D. S., Angelov L. K., Velinova Ts. N.//Proc. VI Int. Symp. Heterog. Catal. Sofia. 1987. Pt. 2. P. 321.
198. Ефремов В. Н., Крейндель А. И., Голосман Е. З.//Катализаторы для получения и очистки контролируемых атмосфер. М.: ЦНИИТЭХИМ, 1975. Сер. 13. Вып. 1. 13 с.

199. Голосман Е. З., Ефремов В. Н. // Катализаторы для получения и очистки контролируемых атмосфер. М.: ЦНИИТЭХИМ, 1978. Сер. 13. Вып. 5. 22 с.
200. Эстрин Б. М. Производство и применение контролируемых атмосфер. М.: Металлургия, 1973. 392 с.
201. Гочкисс А. Дж., Вебер Х. М. Защитные атмосферы. М.: Машлит, 1959. 286 с.
202. А. с. 255207 СССР // Б. И. 1969. № 33. С. 17.
203. А. с. 245027 СССР // Б. И. 1969. № 19. С. 18.
204. А. с. 282297 СССР // Б. И. 1970. № 30. С. 29.
205. А. с. 316467 СССР // Б. И. 1971. № 30. С. 21.
206. А. с. 210837 СССР // Б. И. 1968. № 7. С. 17.
207. А. с. 242856 СССР // Б. И. 1969. № 16. С. 22.
208. А. с. 833298 СССР // Б. И. 1981. № 20. С. 18.
209. Голосман Е. З., Ефремов В. Н. // Хим. пром-сть. 1985. № 5. С. 289.
210. Клячко А. Л., Капустин Г. И., Дашевский М. И. и др. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 996.
211. Артамонов В. И., Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 1533.
212. Strohmaier B. R., Hercules D. M. // J. Catal. 1984. V. 86. P. 266.
213. Шаркин Г. А., Данциг Г. А., Якерсон В. И. и др. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. С. 1059.
214. Данциг Г. А., Крутина С. А., Якерсон В. И. // Каталитическая конверсия углеводородов. Киев: Наук. думка, 1975. С. 127.
215. Тагинцев Б. Г., Пронина Р. Н., Кармишкин Ю. И. и др. // Тр. ГИАП. 1971. Вып. 10. С. 134.
216. Пат. 34401 Япония // РЖХ. 1972. 13Л180П.
217. А. с. 344679 СССР // Б. И. 1977. № 1. С. 252.
218. А. с. 570392 СССР // Б. И. 1977. № 32. С. 17.
219. А. с. 1327955 СССР // Б. И. 1987. № 29. С. 31.
220. Fahim M. A. // J. Environ. Sci. and Health. 1979. V. 14. P. 211.
221. Yumura M., Furumsky E. // Ind. and Eng. Chem. Process Des. and Develop. 1985. V. 24. P. 1165.
222. Arligue G., Duval B., Longuet P. // Cim., betons, Plâtres, chaux. 1979. № 4. P. 201.
223. Odlegr J., Schmidt O. // J. Amer. Ceram. Sci. 1980. V. 63. P. 13.
224. Заявка 2424539 ФРГ // С. А. 1975. V. 82, 155385.
225. Дубков А. А., Шаренова О. М., Анишин А. Г. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Каталитич. методы обессеривания газов с утилизацией серы и ее соединений». Баку, 1984. С. 57.
226. Ахмедов М. М., Гулиев А. И., Ибрагимов А. А. // Хим. пром-сть. 1989. № 1. С. 37.
227. Зильфугаров З. Г., Джафарова Э. М., Ахмедов М. М. и др. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. «Каталитич. методы обессеривания газов с утилизацией серы и ее соединений». Баку, 1984. С. 57.
228. Заявка 0125644 Европа // С. А. 1985. V. 102. 27399.
229. Пат. 3928547 США // РЖХ. 1976. 17Л22П.
230. Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1984. С. 41.
231. Артамонов В. И., Боевская Е. А., Калачева Н. Г. и др. // Журн. неорганич. химии. 1981. Т. 26. С. 2015.
232. Голосман Е. З., Якерсон В. И., Боевская Е. А. и др. // Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск, 1984. С. 187.
233. Голосман Е. З., Боевская Е. А., Якерсон В. И. и др. // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по физ.-хим. основам синтеза метанола. Метанол-3. Новомосковск, 1986. С. 65.
234. Артамонов В. И., Голосман Е. З. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 891.
235. Мамаева И. А., Боевская Е. А., Голосман Е. З. и др. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 1418.
236. Артамонов В. И., Евглевский Г. М., Боевская Е. А., Якерсон В. И. // Тез. докл. II Всесоюз. совещ. по физ.-хим. основам, синтеза метанола и его переработке. Северодонецк, 1983. С. 59.
237. Артамонов В. И., Евглевский Г. М., Боевская Е. А. и др. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 1206.
238. Абрамова Л. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1978. 110 с.
239. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Голосман Е. З., Якерсон В. И. // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1986. С. 49.
240. А. с. 451273 СССР // Б. И. 1977. № 1. С. 252.
241. Заявка 2723520 ФРГ // С. А. 1978. V. 88, 66346.
242. Заявка 2441420 Франция // РЖХ. 1981, 21Л241.
243. Пат. 4257920 США // Изобр. в СССР и за рубежом. 1981. № 2. С. 69.
244. Артамонов В. И., Голосман Е. З., Мамаева И. А., Арбузова А. С. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. С. 180.
245. Ивочкина И. Г., Голосман Е. З., Мамаева И. А. и др. // Материалы научно-техн. конф. Новомосковского филиала МХТИ. Новомосковск, 1984. Ч. 2. Деп. в ВНИИТИ 28.11.84. № 7586-84 Деп.
246. Голосман Е. З., Дорохина В. В., Тительман Л. И. // Научно-техн. реф. сб. Азотная пром-сть. М.: НИИТЭХИМ, 1981. С. 13.
247. Ниссенбаум В. Д., Розанов В. В., Гельман В. Н. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 2233.

248. Григорьев В. В., Гельман В. И., Соболевский В. С. и др.//Там же. 1978. С. 1168.
249. Соломатин Г. И., Григорьев В. В., Соболевский В. С. и др.//Тез. докл. Всесоюз. конф. по механизму катализ. реакций. М., 1979. Т. 1. С. 285.
250. Гельман В. Н., Соболевский В. С., Голосман Е. З., Якерсон В. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 1231.
251. Турченинов А. Л., Шпиро Е. С., Некрасов Н. В. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 165.
252. Турченинов А. Л., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А. и др.//Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели неорганических реакций. Черноголовка, 1985. С. 55.
253. Турченинов А. Л., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А. и др.//Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 366.
254. Турченинов А. Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1987. 124 с.
255. Заявка 2946137 ФРГ//С. А. 1980. V. 93, 102065.
256. Klieit J.//Chemic (PRL). 1987. В. 40. № 7. S. 205.
257. Подорожанский М. М., Дьяченко А. В., Васильев А. В., Плечко В. С.//Деп. в ВИНТИ 16.12.86, № 8619-В.
258. Пат. 875667 Бельгия//С. А. 1980. V. 92, 6090.
259. Пат. 4232171 США//РЖХ. 1981, 10Н53.
260. Заявка 33400569 ФРГ//С. А. 1985. V. 103, 28036.
261. Караманенко С. В., Ефремов В. Н., Голосман Е. З.//Азотная пром-сть. Обз. инф. М.: НИИТЭХИМ, 1983. 22 с.
262. А. с. 1174067 СССР//Б. И. 1985. № 31. С. 26.
263. Караманенко С. В., Ефремов В. Н., Голосман Е. З.//Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 115.
264. Караманенко С. В., Ефремов В. Н., Мамаева И. А. и др.//Исследование влияния свойств технического алюмината кальция на формирование катализатора очистки технологических газов от кислорода. М.: ГИАП. 1985. ОНИИТЭХИМ (Черкассы). 2.09.1985, № 889-хп-85 Деп.
265. Караманенко С. В., Ефремов В. Н., Голосман Е. З.//Испытание катализатора очистки аргона от кислорода в модельной и промышленной установке. М.: ГИАП. 1986. ОНИИТЭХИМ (Черкассы) 22.01.86, № 129-хп. Деп.
266. Караманенко С. В., Мамаева И. А., Ефремов В. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1221.
267. Караманенко С. В.//Неплатиновые катализаторы гидрирования кислорода. М.: ГИАП. 1987. ОНИИТЭХИМ (Черкассы) 30.06.87, № 740-хп. Деп.
268. Караманенко С. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ГИАП, 1987. 221 с.
269. Лафер Л. И., Дых Ж. Л., Якерсон В. И., Голосман Е. З.//Тез. докл. X Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Л., 1988. С. 24.
270. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Голосман Е. З. и др.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 749.
271. Липидус А. Л., Брук И. А., Якерсон В. И. и др.//Нефтехимия. 1980. Т. 20. С. 823.
272. Липидус А. Л., Брук И. А., Якерсон В. И. и др.//Химия твердого топлива. 1984. № 2. С. 85.
273. Липидус А. Л., Франкфурт Г. И., Соминский С. Д. и др.//Тез. докл. IX Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Иркутск, 1986. С. 110.
274. Франкфурт Г. И., Якерсон В. И., Голосман Е. З., Липидус А. Л.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул». М.: Наука, 1987. С. 39.
275. Липидус А. Л., Брук И. А., Соминский С. Д. и др.//Нефтехимия. 1984. Т. 24. С. 45.
276. Дулов А. А., Абрамова Л. А., Франкфурт Г. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1724.
277. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Капкин В. Д., Крылова А. Ю. Итоги науки и техники. Технол. орг. в-в. М.: ВИНТИ, 1987. Т. 13. 159 с.
278. Мушегян А. В., Джулакян Р. Х., Голосман Е. З. и др.//Тез. докл. VII Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». М., 1982. С. 48.
279. Дых Ж. Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1980. 177 с.
280. Дых Ж. Л., Лафер Л. И., Якерсон В. И., Рубинштейн А. М.//Тез. докл. VI Всесоюз. школы-семинара. «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Алма-Ата, 1980. С. 73.
281. Дых Ж. Л., Лафер Л. И., Якерсон В. И., Рубинштейн А. М.//Механизм каталитических реакций. Материалы III Всесоюз. конф. Ч. 2. Новосибирск, 1982. С. 168.
282. Дых Ж. Л., Лафер Л. И., Якерсон В. И. и др.//Тез. докл. V Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Иркутск, 1978. С. 9.
283. Гузенко Л. К., Зеленцова Н. И., Табер А. М. и др.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1984. № 1. С. 29.
284. Черных С. П., Федоров Г. М., Гузенко Л. К. и др.//Хим. пром-сть. 1985. № 7. С. 11.
285. Табер А. М., Мушина Е. А., Кренцель Г. А. Алленовые углеводороды М.: Наука, 1987. 207 с.
286. А. с. 515339 СССР//Б. И. 1976. № 47. С. 212.
287. Заявка 2061092 ФРГ//С. А. 1972. V. 76, 90700.
288. Заявка 2033134 ФРГ//С. А. 1971. V. 74, 57728.

289. Караваяев М. М., Жаров Д. В., Добровольская Н. В. и др.//Обз. инф. Сер. Азотная пром-сть. М.: НИИТЭХИМ, 1976. 39 с.
290. Пат. 6904754 ЮАР//С. А. 1971. V. 75, 53880.
291. Караваяев М. М., Засорин А. П., Клещев Н. Ф. Каталитическое окисление NH_3 . М.: Химия, 1983. 231 с.
292. А. с. 641985 СССР//Б. И. 1979. № 2. С. 24.
293. А. с. 598632 СССР//Б. И. 1978. № 11. С. 17.
294. А. с. 784067 СССР//Б. И. 1987. № 5. С. 277.
295. Зозуля В. С., Гельман В. Н., Ефремов В. Н., Голосман Е. З.//Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2430.
296. Weiss M., Ertl G.//«Metal-Support and Metal-Addit. Eff. Catal.». Proc. Int. Symp. Lyon. 1982. Amsterdam, 1982. P. 277.
297. Заявка № 52-30969 Япония//РЖХ. 1979. 3Л196П.
298. Пат. № 54-79190 Япония//С. А. 1979. V. 91, 215994.
299. Заявка № 55-11070 Япония//С. А. 1980. V. 92, 221634.
300. Заявка № 54-79191 Япония//С. А. 1980. V. 92, 10673.
301. Заявка № 57-7543 Япония//РЖХ. 1983. 22Л210П.
302. Пат. 57-27741 Япония//РЖХ. 1983. 23Л248П.
303. Заявка № 54-151560 Япония//С. А. 1980. V. 93, 52937.
304. Nishino A., Ono Y., Numoto H., Takeuchi Y.//J. Chem. Soc. Japan. Chem. Ind. Chem. 1987. № 4. P. 645.
305. Заявка № 54-80292 Япония//РЖХ 1980. 12Л121П.
306. Заявка № 58-45287 Япония//Изобр. в СССР и за рубежом. 1984. № 12. С. 80.
307. Пат. № 49-1477 Япония//С. А. 1975. V. 83, 59880.
308. Nishino A., Sonetaka K., Takeuchi Y.//J. Chem. Soc. Japan. Chem. Ind. Chem. 1987. № 4. P. 630; РЖХим. 1987. 19Б4281.
309. Nishino A., Sonetaka K., Takeuchi Y.//Ibid. P. 638.
310. Варламов В. И., Комаров В. С., Табулина Л. В., Клименкова А. А.//Изв. АН БССР. Сер. хим. 1978. № 6. С. 26.
311. Заявка 2533687 ФРГ//С. А. 1976. V. 84, 168628.
312. Заявка № 49-119884 Япония//С. А. 1975. V. 82, 115638.
313. Заявка № 51-40879 Япония//РЖХ. 1977. 13Л164.
314. Пат. 56-17938 Япония//С. А. 1981. V. 95, 66600.
315. Заявка 50-123587 Япония//С. А. 1976. V. 84, 64855.
316. Заявка 2165241 ФРГ//С. А. 1973. V. 79, 129712.
317. А. с. 509207 СССР//Б. И. 1976. № 12. С. 167.
318. Заявка 2603161 ФРГ//С. А. 1977. V. 86, 160507.
319. Заявка № 52-22591 Япония//С. А. 1977. V. 87, 72749.
320. Заявка 52-125483 Япония//С. А. 1978. V. 88, 111214.
321. Заявка № 55-104653 Япония//С. А. 1981. V. 94, 126727.
322. Заявка № 52-125484 Япония//С. А. 1978. V. 88, 95475.
323. Пат. 2070959 Великобритания//С. А. 1982. V. 96, 128966.
324. Заявка № 54-151561 Япония//С. А. 1980. V. 93, 52938.
325. Заявка № 54-151559 Япония//С. А. 1980. V. 93, 52936.
326. Заявка № 55-41889 Япония//С. А. 1980. V. 93, 121051.
327. Заявка № 57-2377 Япония//С. А. 1982. V. 96, 163693.
328. Мушегян А. В., Голосман Е. З., Якерсон В. И.//Тез. докл. междунар. симп. по изучению атмосферы пограничного слоя в городских условиях: загрязнение атмосферы. Ереван: ЕГУ, 1988. С. 77.
329. А. с. 1181704 СССР//Б. И. 1985. № 36. С. 28.
330. Mashida M., Eguchi K., Arai H.//Catalyst. (Japan). 1987. V. 29. P. 534; РЖХим. 1987. 8Б4271.
331. Пат. 57396 СРР//С. А. 1976. V. 84, 9428.
332. Заявка 2332880 ФРГ//С. А. 1974. V. 81, 30219.
333. Грязнова З. В., Иванов В. А., Нефедова А. Р.//Поверхностные явления. Тез. докл. VII Закавказ. конф. по адсорбции и хроматографии. Тбилиси, 1986. С. 47.
334. Иванов В. А.//Материалы конф. молодых ученых хим. ф-та. МГУ. Москва, 1986. Ч. 2. С. 107 — Деп. в ВИНТИ 6, 11.86, № 7574-В.
335. Грязнова З. В., Иванов В. А., Нефедова А. Р., Голосман Е. З.//Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. С. 2724.
336. Пат. 1247295 ФРГ//РЖХ. 1977. 2Н124П.
337. Пат. 4503163 США//С. А. 1985. V. 102, 151230.
338. Пат. 4504594 США//С. А. 1985. V. 102, 204461.
339. Пат. 4565899 США//С. А. 1986. V. 104, 187011.
340. Пат. 4496662 США//С. А. 1985. V. 102, 166443.
341. Пат. 4720604 США//С. А. 1988. V. 108, 168142.
342. Бельская Р. И., Карпинчик Е. В., Комаров В. С. и др.//Докл. АН БССР. 1975. Т. 19. С. 901.
343. Комаров В. С., Бельская Р. И., Карпинчик Е. В. и др.//Изв. АН БССР. Сер. хим. 1975. № 5. С. 5.
344. Бельская Р. И., Голубев Н. А., Юрша И. А., Апанасенок В. И.//Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Научные основы приготовления катализаторов». Новосибирск, 1983. С. 18.
345. Заявка 29321 Европа//С. А. 1981. V. 95, 50235.
346. Пат. 4410455 США//С. А. 1984. V. 100, 34984.
347. Словецкая К. И., Прибыткова Н. А., Винникова Т. С., Рубинштейн А. М.//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1074.

348. Naumann H. J., Schaefer H., Oberender H. et al.//Chem. Techn. (DDR). 1977. B. 29. S. 38.
349. Пат. 4254293 США//С. А. 1981. V. 95, 24497.
350. Пат. 4255602 США//С. А. 1981. V. 95, 24500.
351. Пат. 4255603 США//С. А. 1981. V. 95, 24499.
352. Пат. 4255604 США//РЖХ. 1981. 21Н121П.
353. Пат. 4268703 США//РЖХ. 1982. 9Н120.
354. Пат. 4268704 США//РЖХ. 1982. 9Н121.
355. Пат. 4278824 США//РЖХ. 1982. 18Н95.
356. Пат. 4278825 США//РЖХ. 1982. 18Н96.
357. Пат. 4278826 США//РЖХ. 1982. 18Н97.
358. Полетаева Т. И., Ипатова Т. В., Якерсон В. И., Голосман Е. З.//Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по новым методам исследования процессов гидрирования жиров, сахаров, фурфурола. Чимкент, 1972. С. 40.
359. А. с. 436811 СССР//Б. И. 1974. № 27. С. 47.
360. Григорьев Г. Л., Попов О. С., Захарова В. С.//Химия и химич. технол. Калинин, 1975. С. 31.
361. А. с. 598637 СССР//Б. И. 1978. № 11. С. 17.
362. Полетаева Т. И., Голосман Е. З., Ипатова Т. В. и др.//Тез. докл. I Московской конференции по орг. химии и технологии. М., 1976. С. 120.
363. Пат. № 47-42703 Япония//С. А. 1978. V. 78, 71372.
364. Пат. 243647 ГДР//С. А. 1987. V. 107, 80828.
365. Заявка 158159 Европа//С. А. 1987. V. 104, 148314.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Москва