

УДК 541.128

© 1990 г.

## • ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

*Якерсон В. И., Голосман Е. З.*

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

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	778
II. Механизм формирования цементсодержащих контактов . . . . .	779
III. Носители и адсорбенты на основе цементов . . . . .	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 CO водяным паром, синтеза и разложение метанола . . . . .	792
X. Катализаторы гидрирования кислорода . . . . .	693
XI. Катализаторы синтеза Фишера-Тропша . . . . .	794
XII. Цементсодержащие 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 цементов. Такие катализаторы применяют в процессах превращения углеводородов, конверсии метана, нафты, очистки газов от оксидов углерода, диссоциации аммиака, сероочистки, конверсии оксида углерода, получения глицерина и т. д. [1—8]. Отметим ряд аспектов, касающихся использования цементов в этих целях.

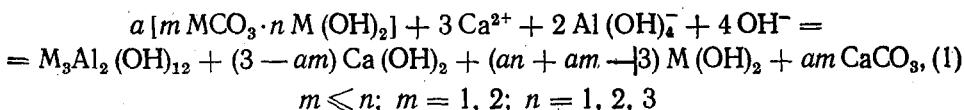
1) Одной из особенностей цементов, способствующей их применению в катализе, является высокая механическая прочность. 2) Эффективность как низко-, так и высокотемпературных процессов зависит от термостабильности гетерогенных катализаторов, а жаростойкость — одно из неотъемлемых свойств глиноземистого цемента [9]. 3) Стабильность катализаторов, применяемых для переработки углеводородного сырья, во многом определяется их устойчивостью к закоксовыванию. 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 цементов. 4) Многотоннажность производства цементов в сочетании с ограниченностью сырьевой базы для приготовления носителей ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и т. д.) послужила побудительной причиной для использования в этом качестве некоторых цементов, 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 цементов в

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

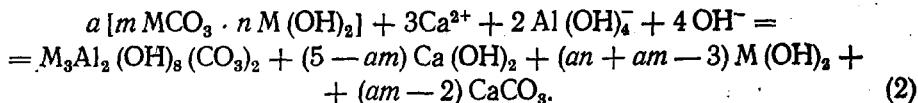
## II. МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КОНТАКТОВ

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.

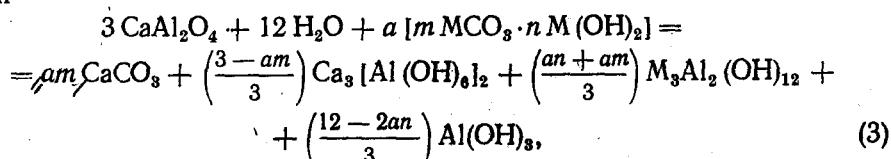
В дальнейшем было показано, что механизм взаимодействия основных карбонатов металлов с алюмокальциевыми цементами является общим для никелевых [7, 8, 13—23], цинковых [17, 19—26], медных [17, 19—23, 27], кобальтовых [19—23], медицинских [28], кобальтмагниевых [29] и кобальтмедных [30] контактов. Гидроксокарбонаты металлов (ГКМ) вступают в реакцию с АК в водной или водоаммиачной 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,  $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{M(OH)}_2$ ,  $\text{M(OH)}_2$ ,  $\text{Ca}_3[\text{Al(OH)}_6]_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Гидроксоалюминаты металлов (ГАМ) имеют следующие особенности: а) в их структуру входит вода в виде OH-групп; б) соотношение  $M/Al$  в них близко к 1,5, особенно в водной, а не в водоаммиачной 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  $\text{Al(OH)}_4^-$ ; г) при термолизе они образуют  $\text{MO}$  и  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ , следовательно, в исходных ГАМ молярное отношение  $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_4 > 1$ ; д) многие гидроксоалюминаты металлов имеют формулу  $\text{M}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ . Так как гидроксоалюминаты кальция при растворении в воде дают  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al(OH)}_4^-$ , реакцию ГКМ с глиноземистыми цементами можно представить следующим образом: ионы  $\text{Ca}^{2+}$  взаимодействуют с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$  в лабильной структуре ГКМ, давая малорастворимый  $\text{CaCO}_3$ , образование которого смещает реакцию вправо. Для сохранения электронейтральности молекулы ГКМ место одного иона  $\text{CO}_3^{2-}$ , несущего два отрицательных заряда, должны занять два иона  $\text{Al(OH)}_4^-$ , каждый из которых несет только один отрицательный заряд:

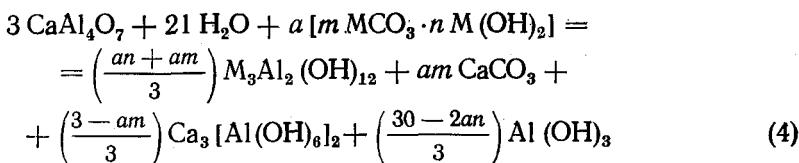


Так как  $\text{M}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  имеет слоистую кристаллическую решетку, возможно внедрение в нее  $\text{M(OH)}_2$  и тогда отношение  $M/Al$  будет повышаться. Кроме гидроксоалюминатов металлов могут образовываться гидроксокарбоалюминаты:

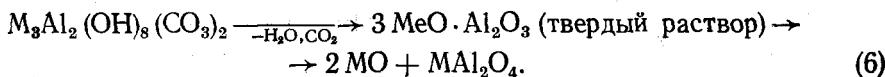


Реакции ГКМ с моно- и диалюминатами кальция описываются уравнениями

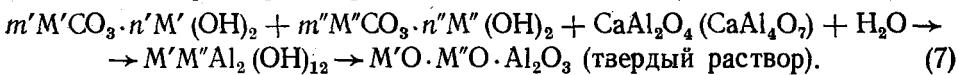




В водоаммиачном растворе часть ГКМ переходит в аммиачнокарбонатный комплекс. Состав продуктов реакции, глубина протекания реакции зависят от численного значения коэффициентов  $a$ ,  $m$  и  $n$  (если  $M=Ni$  или  $Co$ ,  $m=2$  и  $n=3$ ; если  $M=Zn$ ,  $m=1$  или  $2$ ,  $n=3$ ; если  $M=Cu$ ,  $m=n=1$ ). Протекание реакции по уравнениям (1) — (4) определяется соотношением между  $a$  и величинами  $m$  и  $n$ . С ростом  $a$  выход  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{M(OH)}_2$  растет, а доля  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  падает. При определенных соотношениях реакция будет протекать по иным стехиометрическим уравнениям. Так, в случае, когда  $M=Ni$ ,  $Cu$ ,  $Zn$  или  $Co$ , при малых  $a$  необходимо участие в реакции  $\text{M(OH)}_2$ , а при больших  $a$  —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Интервал возможных значений  $a$  в случае образования гидроксокарбалиюминатов (уравнение (2)) шире, чем при образовании ГАМ. Фазовый состав цементсодержащих катализаторов весьма точно описывается общими уравнениями, в основу которых положено взаимодействие между гидроксокарбонатами металлов и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ). Термолиз образующихся в результате химического взаимодействия соединений, включающих активный компонент, можно описать уравнениями:

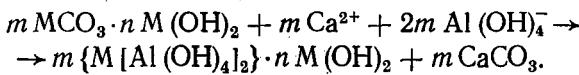


Если в реакции участвуют одновременно два гидроксокарбоната металла ( $Cu$  и  $Zn$ ,  $Co$  и  $Cu$ ,  $Ni$  и  $Cu$ ), на первой стадии образуются смешанные гидроксокарбонаты, из которых формируются смешанные гидроксоалюминаты (возможно, гидроксоалюмокарбонаты), легко переходящие в смешанные твердые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



Твердые растворы из смешанных гидроксо- и гидроксокарбоалюминатов металлов образуются на основе анион-модифицированных оксидов (анионная группа  $-\text{OH}^-$  или  $\text{CO}_3^{2-}$ ) [11], т. е. оксидов  $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Zn}$ ; естественно, и получаемые твердые растворы также являются анион-модифицированными.

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



Гидроксоалюминаты  $m\{\text{M}[\text{Al}(\text{OH})_4]_2\} \cdot n\text{M(OH)}_2$  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  $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , определяющим состав продуктов термолиза (см. таблицу). Из таблицы видно, что: а) со-

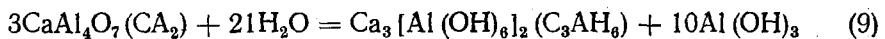
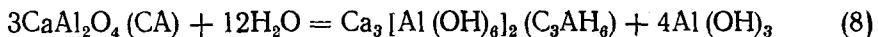
#### Состав ГКМ, ГАМ, отношение $\text{MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в ГАМ и состав продуктов термолиза ГАМ

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

став ГАМ сильно зависит от состава ГКМ; б) отношение  $MO/Al_2O_3$  в ГАМ всегда  $>1$ ; в) молярное отношение  $MO/MeAl_2O_4$  в продуктах термолиза 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  $MO/Al_2O_3$  будет увеличенным.

### III. НОСИТЕЛИ И АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТОВ

Источником алюмокальциевых носителей и адсорбентов служат моно- и диалюминаты кальция  $CaAl_2O_4$  (CA) и  $CaAl_4O_7$  (CA<sub>2</sub>), 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  $Ca_3[Al(OH)_6]_2(C_3AH_6)$ <sup>1</sup>:



При более низких температурах образуются менее устойчивые продукты  $C_2AH_8$  и  $CAH_{10}$ . Соединение  $C_3AH_6$  [31] можно получить или из гидроксидов Ca и Al, или из метастабильных  $C_2AH_8$  и  $C_4AH_6$ , которые при 25°C легко переходят в стабильный  $C_3AH_6$ . Аморфный  $Al(OH)_3$  является первичным продуктом гидратации алюминатов кальция [31]. Со временем, т. е. при старении, при подходящем pH аморфный  $Al(OH)_3$  кристаллизуется, образуя бемит и гидрагиллит (гипбсит) [31, 32]. Термодинамический анализ процессов гидратации алюминатов кальция [9, 31—34] подтверждает возможность протекания реакций (8) и (9). Гидроксид  $Al(OH)_3$  образуется при гидратации  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ , CA и CA<sub>2</sub>, а Ca(OH)<sub>2</sub> — при взаимодействии  $C_{12}A_7$  с водой. Высокоосновные гидроалюминаты Ca образуются при взаимодействии ионов Ca и Al в растворе и при фазовых превращениях гидроалюминатов кальция с участием OH<sup>-</sup>, при этом часть Al переходит в раствор в виде анионов. С ростом основности гидроалюминатов Ca вероятность их образования растет. Термодинамически более выгодны реакции с участием  $Al(OH)_3$ , чем с алюминатными анионами. В ходе гидратации и при старении протекают процессы превращения нестабильных соединений в более стабильные [9], в частности в  $C_3AH_6$ . Термолиз гидроалюминатов кальция, продуктов гидратации безводных алюминатов кальция, при разных температурах приводит к образованию  $C_{12}A_7$ , CaO,  $Al_2O_3$ , Ca(OH)<sub>2</sub> и других соединений, содержащих Al и/или Ca [2, 7, 9, 12, 15, 16, 23, 32—37]. Разработан способ получения носителя и адсорбента галюмина с высокоразвитой поверхностью на основе моноалюмината кальция (CA) [12, 38]. Рентгенографически показано, что гидратация CA приводит к образованию гидроалюминатов кальция,  $Al(OH)_3$  и  $CaCO_3$ ; последний возникает при взаимодействии CA с атмосферным CO<sub>2</sub> и с карбонатсодержащими реагентами. Для создания максимально развитой поверхности адсорбента необходимо интенсифицировать процессы гидратации во всем объеме CA, разрушить слой  $CaCO_3$  и  $Al(OH)_3$ , а также извлечь часть Ca. Получаемый адсорбент и катализатор (галюмин) обладает не только развитой поверхностью (удельная поверхность возрастает с 2—4 до 400 м<sup>2</sup>/г, т. е. на два порядка), но и высокой механической прочностью.

В [39] изучены алюмокальциевые компоненты катализаторов. В одной серии опытов проводили гидратацию CA, согласно уравнению (8), и связывали выделяющийся  $Al(OH)_3$  рассчитанным количеством Ca(OH)<sub>2</sub> для образования  $C_3AH_6$ . В другой серии опытов  $C_3AH_6$  синтезировали путем прямого взаимодействия  $Al(OH)_3$  с Ca(OH)<sub>2</sub>. Термолиз  $C_3AH_6$  был получен продукт  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ , т. е.  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ , или  $C_{12}A_7$ . Некоторые авторы [40—42] полагают, что вода в количестве не менее

<sup>1</sup> В химии цементов приняты следующие обозначения: C=CaO; A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; H=H<sub>2</sub>O.

1,4% удерживается в структуре  $C_{12}A_7$ , вплоть до высоких температур (1000—1100°C) и что  $C_{12}A_7$  фактически имеет состав  $12CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Особенности  $C_{12}A_7$ , таковы, что этой воде приписывают «цеолитный» характер. Согласно [39], фаза  $C_{12}A_7$  зарождается при 400°C; с повышением температуры прокаливания до 1000°C ее содержание непрерывно нарастает. Эта фаза обладает развитой поверхностью, которая сохраняется даже при 800—1000°C. 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 алюмокальциевого носителя и адсорбента (галюмин-Ц) с термостабильной текстурой (допустима термообработка при 600—1000°C) и механической прочностью до 500—700 кг/см<sup>2</sup>.

Изучение ИК-спектров [44, 45] ряда алюминатов кальция (СА,  $CA_2$ ,  $C_{12}A_7$ ) и полученных на их основе катализаторов-адсорбентов с различной  $S_{уд}$  (30—400 м<sup>2</sup>/г) показало, что полосы поглощения в области 400—900 см<sup>-1</sup> характеризуют колебания алюмокислородных тетраэдров в каркасной цеолитоподобной структуре. Ион кальция играет, по-видимому, роль компенсирующего катиона. В зависимости от способа получения, величины  $S_{уд}$  и содержания CaO алюмокальциевые 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 алюмокальциевых 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 СА,  $CA_2$ ,  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$  [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 алюмокальциевого цемента (талюма), минералогическими составляющими которого являются СА и  $CA_2$ . Водная обработка талюма в условиях приготовления цементсодержащих катализаторов обеспечивает на первом этапе — стадии смешения — растворение исходных фаз (СА,  $CA_2$ ) и последующее выделение из пересыщенного раствора зародышей метастабильных ( $C_2AH_8$ ,  $C_4AH_{14}$ ) и стабильных ( $C_3AH_6$ , гиббсит) гидратных новообразований. Факт возникновения в ходе гидратации алюмокальциевых цементов и последующего термолиза продукта гидратации  $Al_2O_3$  послужил отправной точкой для создания и исследования двухкомпонентных композиций  $\gamma-Al_2O_3$ —СА и  $\gamma-Al_2O_3$ — $CA_2$  [51, 52]. Их механическая прочность достигает 1450 и 1000 кг/см<sup>2</sup> при составе 40% СА— $Al_2O_3$  и 20% СА— $Al_2O_3$ , 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 (СА,  $CA_2$ ,  $C_3A$ ,  $C_{12}A_7$ , цемент «талюм») представлены алюмокислородные 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 алюмокальциевых 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  $C_3A < C_{12}A < CA < CA_2$  [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  $C_{12}A$ , предопределяет повышенную адсорбцию паров воды и специфический вид термодесорбционного спектра. Взаимодействие паров воды с алюмокальциевыми компонентами катализаторов в отличие от жидкокристаллического 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  $C_{12}A$ , более чем в 100 раз превышает емкость монослоя, что объясняется заполнением пустот в структуре и наложением на адсорбцию химического взаимодействия  $C_{12}A$  с водой. Рост скорости гидратации алюминантного 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 OH-групп. Количественное ИК-спектроскопическое исследование основных и кислотных (апротонных) центров по адсорбции дейтерохлороформа и CO 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 бренстедовской 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  $S_{ud}$  и пригоден для использования в широком интервале температур 400–900°С [68]. Алюминаты кальция с развитой поверхностью и высокой реакционной способностью можно получить непосред-

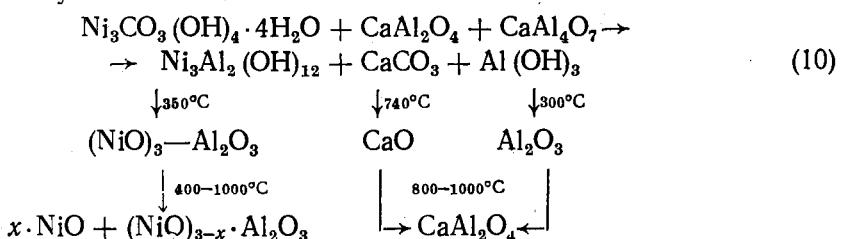
ственno из расплавленных азотнокислых солей Ca и Al [69], т. е. путем простого смешения по бессточной технологии [38, 39, 43, 48, 50, 51]. Термодесорбционные исследования адсорбции CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> на АК с различным отношением CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и разным фазовым составом (CaO, C<sub>3</sub>A, C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, CA, CA<sub>2</sub>) [70] указывают на чрезвычайно высокую прочность адсорбционных связей. Так, H<sub>2</sub>O десорбируется при 930° С (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O), O<sub>2</sub> — при 720—825° С, CO — при 450 и 600—760° С.

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 [AlO<sub>4</sub>], объединенные общими атомами кислорода [35, 71, 72]. Алюминат SrO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в структурном отношении является аналогом CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35, 73], также изоструктурны 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3SrO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 3BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [35]. Естественно ожидать и однотипного поведения носителей и адсорбентов, полученных на основе алюминатов Ca, Sr и Ba. Действительно, введение оксидов Ca, Sr, Ba в γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшает спекание и способствует сохранению сравнительно развитой поверхности при образовании соответствующего алюмината [74—76]. Огромное значение цеолитов в катализе заставляет с большим вниманием отнести к композициям цемент — цеолит [77—79]. Вяжущие композиции переменного состава на основе портланд-цемента быстро набирают прочность, обладают высокой износостойчивостью 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<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> и CAH<sub>10</sub> не обнаруживаются. С увеличением соотношения соль Ni/цемент (CA, CA<sub>2</sub>, таллом) растет количество образующегося CaCO<sub>3</sub>, исчезает Ca(OH)<sub>2</sub>, появляется Ni(OH)<sub>2</sub>. В полном соответствии с уравнением (3), по мере увеличения содержания гидроксокарбоната никеля количество CaCO<sub>3</sub> (критерий обменной реакции), и S<sub>уд</sub> (критерий развития поверхности) проходят через максимум [8]. Очевидно, что ион CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в структуру гидроалюмината не входит, так как в случае формирова-

ния соединения типа  $M_3[Al(OH)_4CO_3]_2$  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/твёрдое 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 слабоокристаллизованного неупорядоченного твердого раствора  $NiO-Al_2O_3$ , совершение которого происходит при  $400-1000^\circ C$  и сопровождается постепенным выделением  $NiO$ , содержащегося в избытке [90]. Гидроксоалюминат Ni является основной формой существования активного компонента в катализаторах на стадии, предшествующей термолизу 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  $S_{уд}$  дисперской фазы твердого раствора  $NiO-Al_2O_3$ . Методом высокотемпературной рентгенографии удалось установить, что никельалюмокальциевые катализаторы восстанавливаются в два этапа: при  $400-600$  и  $600-800^\circ C$ . 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 смешения не позволяет достичь такой, как при совместном осаждении  $Ni(OH)_2$  и  $Al(OH)_3$  и соосаждении  $Ni(OH)_2$  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 смешения 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].

## V. КАТАЛИЗАТОРЫ МЕТАНИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА

При каталитической очистке технологических газов (азотоводородной смеси, водорода и др.) от CO и CO<sub>2</sub> допустимое содержание оксидов углерода на выходе не должно превышать 10—20 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> (10—20 млн<sup>-1</sup>). Каталитическая очистка от CO и CO<sub>2</sub> основана главным образом на осуществлении экзотермических реакций их гидрирования до CH<sub>4</sub> (так называемое метанирование). Метанирование может преследовать различные цели: очистки от ядов (CO, CO<sub>2</sub>), получения топливного газа и передачи тепла реакции гидрирования на расстояние [1, 102, 103]. Для очистки водородсодержащих газов от CO и CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> предъявляются жесткие требования в отношении: а) активности; б) термостойкости (активность должна сохраняться при перегреве, возникающем обычно в случае повышенного содержания CO<sub>2</sub> 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 NH<sub>3</sub>, 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 (Al<sub>t</sub>) до октаэдрической (Al<sub>o</sub>) при гидратации и от Al<sub>o</sub> до Al<sub>t</sub> 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 связанных оксидов. 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 термолизе в твердые растворы NiO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 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<sub>Ni</sub>, механическая прочность) для нахождения оптимального соотношения компонентов NiO, CA, CA<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [121]. Оказалось, что взаимодействие NiO — талюм больше влияет на S<sub>уд</sub>, чем взаимодействие NiO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; величина S<sub>Ni</sub>, напротив, в сильной степени зависит от распределения никеля в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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  $400^\circ\text{C}$  связано с релаксацией напряжений, возникающих в процессе гидротермальной обработки [123, 124]. Обнаружен эффект низкотемпературного разложения  $\text{CaCO}_3$ , 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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  на  $\text{Ni}$  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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , а также их смесей на промышленном никельалюмокальциевом катализаторе НКМ-4А [108]. Основные кинетические закономерности метанирования  $\text{CO}$  при атмосферном и повышенном (до 3 МПа) давлениях совпадают. При совместном метанировании  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ; 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  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , согласно которой оба процесса протекают без предварительной диссоциации  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . При метанировании монооксида углерода поверхность покрыта  $\text{CO}$ , а также  $\text{HCO}$ ,  $\text{HCOH}$ ,  $\text{CH}$  и  $\text{OH}$ ; лимитирующей стадией является взаимодействие  $\text{CH}$ (адс) с  $\text{H}$ (адс). При метанировании  $\text{CO}_2$  в медленной стадии взаимодействуют  $\text{CO}_2$ (адс) и  $\text{H}$ (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  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  с  $\text{H}_2$  в интервале температур  $300—700^\circ\text{C}$  [139], что представляет безусловный интерес для решения проблемы передачи энергии на дальние расстояния посредством сочетания экзо- и эндогорных процессов (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 ( $800—900^\circ\text{C}$ ), что, естественно, налагает повышенные требования на катализаторы и приводит к отказу от носителей на основе  $\text{SiO}_2$ , который может уноситься паром и откладываться на холодных частях аппаратуры. В результате этого широкое распространение получили никелевые катализаторы на глиноземистых цементах,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , с промотирующими добавками оксидов щелочноземельных металлов [87, 140, 141]. Высокотемпературная обработка носителя или катализаторной массы приводит к образованию алюминатов  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  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 цементов 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 ( $400 \text{ кг}/\text{см}^2$ ). Наиболее активными катализаторами риформинга  $\text{CH}_4$  с паром или смеси пара с  $\text{O}_2$  являются контакты, включающие  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{NiO}$  [146, 147]. Катализатор на основе глинозема с добавками оксидов  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  обладает повышенной термостойкостью и механической прочностью [147]. Для паровой конверсии нефти применим катализатор  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , промотированный  $\text{CaO}$  [148]. В СССР успешно эксплуатируются отечественные никельсодержащие контакты ГИАП-16 (24—26%  $\text{NiO}$ , 55—59%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14—16%  $\text{CaO}$ , 0,8—1,2%  $\text{BaO}$ ) и КСН-2 (12—15%  $\text{NiO}$ , 80—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  $\text{C}_2$  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  $\text{Ba}$  [151]. Для паровой конверсии нефтяных фракций, где имеется опасность сильного зауглероживания контактов и создается необходимость применять высокие отношения пар/углеводород, разработаны никелевые катализаторы на алюминатах кальция марок С11-2, С11-5, С11-25 [152]. Стабильный и устойчивый к закоксовыванию катализатор риформинга углеводородов с водяным паром содержит алюминатный цемент, а также смесь оксидов  $\text{Ni}$  и  $\text{Mg}$  [153]. Активность и удельная поверхность никельалюмокальциевых катализаторов растет с увеличением концентраций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO}$  [154]. Введение  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ , высокоглиноземистых цементов в отработанный никельалюминиевый катализатор гидрирования служит способом получения эффективного высокотемпературного катализатора конверсии  $\text{CH}_4$  с водяным паром марки ГИАП-16Н [155]. Присутствие свободного  $\text{CaO}$  в композиции, содержащей  $\text{NiO}$  и алюминатный цемент [156—160], позволяет, по-видимому, посредством гидратации при 5—35°C и термообработки при 550—1200°C связать свободный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и тем самым избежать образования трудновосстановливаемой никельалюминиевой шпинели. Катализатор конверсии метана ГС-12 [161] получают нанесением никеля на оксиды  $\text{Al}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ , подвергшиеся спеканию при 1300°C, когда образуются алюминаты. Этот катализатор способен работать при высоких нагрузках по природному газу, пониженных соотношениях пар/газ и  $\text{O}_2/\text{CH}_4$ . Остаточное содержание  $\text{CH}_4$  в газе составляет 0,2—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 CCI [162—164].

Глиноземистые цементы часто используют в качестве связующих [165, 166]. В никелевом катализаторе КСК-2 на носителе, модифицированном  $\text{CaO}$  или  $\text{MgO}$ , методом рентгенофазового анализа зарегистрировано присутствие  $\text{CA}_6$  [167, 168]. Смешанный никелевый катализатор, содержащий глинозем и глиноземистый плавленый цемент [169], используют для получения  $\text{H}_2$  из углеводородов с т. кип. ниже 150°C. Очистку природного газа от гомологов метана осуществляют путем паровой конверсии при 300—400°C в присутствии никельхромового катализатора, промотированного  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [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  $\text{CH}_4$  типа ГИАП-16 [155, 171]. Разработаны катализаторы конверсии тяжелых нефтяных остатков, основными компонентами которых являются алюминаты кальция  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и  $\text{C}_3\text{A}$  [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 Си—Ni [176], В [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 Ва, как и алюминаты Са, успешно применяются при создании Ni катализаторов конверсии [183—185]. Термостабильность  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  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 ( $600-900^\circ C$ ) 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  $C_{12}A$  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 кальциевоалюминиатный цемент [196]. Пропитка солями Al и Ca носителя  $\gamma\text{-Al}_2O_3$  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  $\text{NH}_3 \leq 0,05$ —0,1% при объемных скоростях 500—2000 ч<sup>-1</sup>. Никелевые катализаторы диссоциации  $\text{NH}_3$ , 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<sup>-1</sup>), не превышает 0,02—0,025% (равновесная величина 0,013%). При формировании катализатора КДА-10 А [108] цементы используют вместе с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 смешения 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 шпинель. Опыт получения и применения контролируемых атмосфер в черной металлургии указывает на перспективность железосодержащих контактов. Термостабильный катализатор должен содержать тугоплавкий компонент, например цементы ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  имеет температуру плавления 1600° С,  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  — 1750° С). Алюминаты кальция можно вводить или непосредственно, или в виде составляющих, которые служат источниками Ca 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  $\text{NH}_3$ , марок КДА-1А [206], КДА-2 [207], КДА-1М [208]. В этих катализаторах имеется твердый раствор на основе магнетита, в образовании которого принимает участие  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . Эта серия катализаторов с высоким содержанием железа (до 77%) и высокой теплопроводностью обеспечивает разложение  $\text{NH}_3$  до остаточного содержания  $\leq 0,05$ —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<sup>-1</sup> не менее 5—7 лет и могут выдерживать кратковременные перегревы до 1000—1100° С [209]. Важным и перспективным направлением является получение из  $\text{NH}_3$  на металцементных 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, жидкостные (или абсорбционные) и хемосорбционные (или хемосорбционно-катализитические) [85]. Оксидноцинковые поглотители обеспечивают хорошую очистку от  $H_2S$ ,  $C_2H_5SH$ ,  $COS$ , 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  $CaAl_2O_4$ ·( $CaAl_4O_7$ ) и гидроксокарбонатом цинка (ГКЦ) протекают реакции (3) и (4) с образованием гидроксоалюмината цинка (ГАЦ) и  $CaCO_3$ .

Термолиз ГАЦ описывается уравнением (5). Источником  $ZnO$  является ГАЦ, где отношение  $ZnO/Al_2O_3 > 1$ , а также ГКЦ. Для морфологии цинкцементных контактов [28] характерно наличие разных структур — блочной (носитель) и глобулярной (цинкодержащий компонент). Текстура катализаторов  $ZnO-CaAl_2O_4$  и  $ZnO-CaAl_4O_7$  [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  $CaAl_2O_4 > CaAl_4O_7 > Al_2O_3 >$ галюмин, 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  $C_2H_5SH$  с поглотителями на основе  $ZnO$  [213] протекает по двухстадийной схеме: сначала на стадии осорнения 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 цинкодержащие контакты сероочистки [217—219]. Катализатор ЦКА-1 [217] обладает механической прочностью до 350—500 кг/см<sup>2</sup> при сероемкости (400°C) 27—33 мас.%. Наличие  $CaO$  в составе цементов усиливает поглотительную способность [220, 221]. С каталитической точки зрения представляют интерес цинкодержащие 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 цементов получают серу. В этом процессе применяют, в частности, широкопористый алюмоцементный катализатор, носящий название норвежский [226]. Введение в состав катализаторов на основе высокоглиноземистых цементов оксидов K, Ba, P, РЗЭ позволяет существенно повысить выход элементарной серы [227]. Композицию, включающую щелочноземельный металл и оксид алюминия, прокаленную при повышенной температуре, с  $S_{уд} = 100—300$  м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,30—0,60 см<sup>3</sup>/г, предложено использовать в качестве эффективного сорбента газов, содержащих  $SO_2$  [228]. Извлечение серы из  $SO_2$  в дымовых газах проводят восстановлением  $SO_2$  углеводородами ( $CH_4$ , природный газ) при 450—1300°C 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 CO 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 обеспечивать 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 ( $\text{CA} + \text{CA}_2$ ), образуются гидроксоалюминаты 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  $\text{CA}/\text{CA}_2$  [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 ( $90^\circ\text{C}$ ) скорость разложения ГКМ больше скорости его реакции с CA и  $\text{CA}_2$ , при пониженных CA и  $\text{CA}_2$  гидратируются медленно, особенно  $\text{CA}_2$ . Гидроксоалюминат меди при термолизе претерпевает разложение до твердого раствора  $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$ . На основе твердого раствора при повышении температуры прокаливания до  $600-800^\circ\text{C}$  формируется шпинель  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . 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 ( $\text{ZnO}$  и  $\text{CuO}$ ) 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]. Термолиз приводит к образованию неравновесных твердых растворов  $\text{Cu}^{2+}$  в  $\text{ZnO}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  в  $\text{CuO}$ ; методом ЭСДО обнаружено существование кластеров или ассоциатов  $(\text{CuO})_\infty$ . В восстановленных образцах значительная часть меди находится не в форме окристаллизованной  $\text{Cu}^0$ , 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 глобуллярную структуру; введение  $\text{ZnO}$  способствует образованию более устойчивой блочной структуры медной фазы. Продукты термолиза гидроксоалюмината меди, а именно  $\text{CuO}$ , твердый раствор  $\text{CuO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , а затем и шпинель  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  обладают высокой дисперсностью, сохраняющейся до  $600-700^\circ\text{C}$  [236, 237]. Методом термовакуумных 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  $(\text{CuO})_\infty$ , причем и те, и другие стабилизированы  $\text{ZnO}$ . В восстановительной среде в медьцементных, как и в никельцементных системах проявляется необычный эффект низкотемпературного разложения  $\text{CaCO}_3$  [125, 126], который должен вызывать некоторые изменения механической прочности и поверхностных свойств образца.

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

пературах позволяет резко снизить остаточное содержание CO и повысить содержание H<sub>2</sub>. 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/см<sup>2</sup>, выдерживает перегревы до 300—350°С и обеспечивает остаточное содержание CO 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<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 цементов 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CuO—ZnO медь переходит в активное состояние, обеспечивающее конверсию CO [232, 235—237].

Изучен механизм низкотемпературной конверсии CO водяным паром на медьцинкцементных катализаторах НТК-10 [247—250]. Активность катализатора связывают с его способностью адсорбировать CO в повышенных, а H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> в пониженных количествах на неоднородной поверхности [247]. Реакция протекает через образование формиат-иона по слитному механизму [248]. Формиатный комплекс образуется из CO<sub>адс</sub> и OH<sub>адс</sub>; последние возникают при диссоциативной адсорбции H<sub>2</sub>O [249]. Температура диссоциативной адсорбции воды может служить критерием активности медьсодержащих контактов [250]. По данным РФЭС и РОЭС [251] активной является медь в состоянии Cu<sup>+1</sup>, 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 гидроксилом.

**Синтез метанола.** Большая часть медьсодержащих катализаторов конверсии CO активна и в синтезе CH<sub>3</sub>OH. Это относится и к медьцинкцементному контакту [218, 233]. В синтезе метанола, как и в конверсии CO, высокую активность проявляют контакты, содержащие ГАМ [230]. Весьма эффективен медьцинковый контакт, содержащий гидравлический цемент [255]. Цементы используют и в других катализаторах синтеза CH<sub>3</sub>OH при низком давлении [256].

**Разложение метанола.** Медьцинкцементные катализаторы эффективны в процессе разложения CH<sub>3</sub>OH на CO и H<sub>2</sub> [257]. Дегидрированием CH<sub>3</sub>OH в газовой фазе на медьцементном катализаторе при 150—300°С можно получить метилформиат [258, 259]. Катализатор конверсии водного CH<sub>3</sub>OH водяным паром при 300—600°С включает металлы VIII группы, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и Ca-алюминатный цемент [260].

## X. КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ КИСЛОРОДА

В различных отраслях народного хозяйства существует потребность в газах высокой чистоты, в частности, без примеси O<sub>2</sub>. 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  $CaAl_4O_7$ , [262—268], который способен работать, не разрушаясь (механическая прочность 300—400 кг/см<sup>2</sup>), 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> [263] получают смешением гидроксокарбонатов Ni (ГКН) и Cu (ГКМ) с талюмом в присутствии водного раствора NH<sub>4</sub>OH. Катализатор обеспечивает удаление из газа кислорода при содержании последнего до 3,0—3,5  $O_2$  об. % (это сопровождается повышением температуры до 750—800°С), что указывает на его высокую термостабильность и активность. Свойства талюма влияют на формирование медицинско-алюминиевого 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 алюминиевых цементов разработаны высокопрочные и термостабильные Со- 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 усилиению 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 кобальтталюминиевых контактов, как и других алюминиевых катализаторов, является взаимодействие компонентов (СА и СА<sub>2</sub>) с гидроксокарбонатом Со (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 CuO путем введения гидроксокарбоната Cu позволяет резко снизить температуру восстановительной активации контактов на 100—150° и увеличить выход жидких углеводородов C<sub>4</sub>—C<sub>10</sub> [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 термовакуумных кривых электропроводности установлено [276], что CuO образует твердый раствор в Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, т. е. возникает кобальтит Cu переменного состава со структурой шпинели Cu<sub>x</sub>Co<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> (0 < x < 1), обнаруженный как в объеме, так и на поверхности. Носитель облегчает взаимодействие между оксидами и стабилизирует поверхностный кобальтит, который обнаруживается уже при содержании CuO 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 CO и H<sub>2</sub> [277].

## XII. ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИЕ КОНТАКТЫ КИСЛОТНО-ОСНОВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Наличие разнообразных центров кислотно-основной природы в цементсодержащих катализаторах [17, 52, 61—65, 70] позволяет с полным основанием предполагать, что эти контакты, в частности, алюмо-кальциевые, 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  $\beta$ -СН-групп реагента, а дегидрирование — на основных центрах с участием  $\alpha$ -СН-групп. Дегидратация  $\alpha$ -ацетиленовых карбинолов (пропаргилового спирта, диметилэтинилкарбинола) [278] также осуществляется на алюминатах кальция по двухцентровому механизму с участием кислотно-основных центров. Расщепление  $\alpha$ -ацетиленовых карбинолов с образованием ацетилена является признаком наличия основных центров. С ростом отношения CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активность катализатора в реакции расщепления растет. Уменьшение содержания CaO 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].

### XIII. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Область применения высокоглиноземистых цементов, особенно алюминатов щелочноземельных металлов в катализе в последние годы не-прерывно 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  $\gamma$ -лучами в присутствии АК с развитой поверхностью (галюминов) [286]. Система оксид кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )—АК представляет собой эффективный и термостабильный катализатор окисления  $\text{NH}_3$  [287—291]: при  $650^\circ\text{C}$  выход  $\text{NO}$  составляет 91,0% [291]. Полагают [287, 289], что  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  активирует  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Известен механически прочный контакт для окисления  $\text{NH}_3$ , включающей оксиды Ca, Al, Fe, Cr, прокаленные при  $875$ — $900^\circ\text{C}$  [292]. Для повышения активности Fe-содержащего катализатора синтеза  $\text{NH}_3$  в него вводят  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  [293]. Применение АК позволяет получать катализаторные Fe-содержащие блоки для колонн синтеза  $\text{NH}_3$ , 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  $\text{NH}_3$  марки BASF-56-10 оксидами Al и Ca, действующими совместно как поверхностные промоторы [296].

*Очистка отходящих газов от CO.* Платиновые, родиевые и рутение-вые 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%  $\text{CaO}$  [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  $\text{MnO}_2/\text{AK}$  [307]. Наличие АК позволяет проводить окисление CO на этих контактах и в присутствии  $\text{SO}_2$  [308]. Оксиды Fe и Cu являются эффективными промоторами катализаторов на основе  $\text{MnO}_x$  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  $150$ — $450^\circ\text{C}$  [310].

*Очистка газовых выбросов.* Для очистки отработанных газов, в том числе и выхлопных, от CO и углеводородов применяют достаточно термостойкую каталитическую систему  $\text{MnO}_2$ —АК [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 алюминаты 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  $\text{SO}_2$  и NO [318, 320]. Описаны катализаторы, включающие металлы Pt-группы (Pt, Pd), а также активированный уголь и АК [323—325]. Контакт, состоящий из шпинели  $M_1^{2+}M_2^{3+}\text{O}_4$  ( $M_1^{2+}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba}$ ;  $M_2^{3+}=\text{Fe, Al}$ ), АК и оксидов металлов, активных в процессах окисления, обладает высокой механической прочностью, пористостью и термостойкостью [326]; он пригоден для окисления CO, углеводородов,  $\text{SO}_2$ , оксидов азота, жирных кислот, альдегидов, аминов и других соединений, образующихся в процессе приготовления пищи. Эффективный носитель для катализатора

очистки выхлопных газов содержит  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками АК [327]. В [328] описан не содержащий Mn и платиноидов активный медно-альюминокальциевый 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 Ca, Sr, Ba 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 Ca, Sr, Ba, способствующих образованию структуры алюмината; описан катализатор  $\text{CoO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладающий развитой поверхностью, что обусловлено образованием  $\text{BaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ , и проявляющий высокую активность в реакции горения  $\text{CH}_4$  [74, 75]. Диспергирование катионов Mn в матрице алюмината Ba позволило создать контакт состава  $\text{BaMnAl}_{11}\text{O}_{20}$ , который значительно превосходит по активности такие известные катализаторы дожигания как  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{LaCoO}_3$  [330].

*Парциальное окисление углеродсодержащих молекул.* Для получения серебросодержащего катализатора окисления этилена в этиленоксид используют композицию высокой чистоты, включающую  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавками алюминатов бария, которая обладает низкой  $S_{уд}$  и большой механической прочностью [76]. Катализатор парциального окисления углеводородов состоит из  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и АК [331]. В катализаторе окисления  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$  в ненасыщенные альдегиды и кислоты [332] в качестве носителя предложено использовать  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ . В серии работ [333–335] исследовалась возможность окислительного превращения  $\text{CH}_3\text{OH}$  до  $\text{CH}_2\text{O}$  над нанесенными на талюм ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4+\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ) оксидами Mo, V, W. Окислительное дегидрирование метанола сопровождается окислением его до CO и  $\text{CO}_2$ , 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—Сr катализаторах, содержащих АК, портландцементы или глиноземистый цемент [336–341]. Роль цементов многозначна: они увеличивают селективность, выступают в качестве связующего. Введение  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  в медьюалюминиевые и медьмагниевые катализаторы дегидрирования циклогексанола повышает жесткость их скелета и способствует подавлению реакции дегидратации, тем самым увеличивая селективность процесса [342–344]. Алюмооксидный цемент или АК с атомным отношением  $\text{Ca}/\text{Al}=1/(4–10)$ , подвергнутый термообработке при  $\sim 1000^\circ\text{C}$ , после введения Pd используют для селективного гидрирования примесей более ненасыщенных соединений ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) в присутствии менее ненасыщенных ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) [345, 346]. Показана возможность дегидроциклизации  $\pi$ -гексана на алюмохромкальциевых катализаторах [347]. Добавки (25%) оксидов щелочноземельных металлов, лучше  $\text{CaO}$ , увеличивают пробег, активность, селективность катализатора 0,1–5%  $^{103}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в промышленном одностадийном способе получения циклогексанона высокой степени чистоты гидрированием фенола при  $130–160^\circ\text{C}$  [348]. Лучшим носителем для катализатора синтеза стиленена 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  $800^\circ\text{C}$ ) обработки носитель взаимодействует с активным компонентом; основный характер носителя предохраняет контакт от зауглероживания.

Показана возможность применения каталитических систем  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ ,  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SrO}$ ,  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}$  для жидкофазного гидрогенолиза глюкозы с целью получения глицерина и гликолов [358–362]. Основные свойства цемента положительно влияют на процесс, который преимущественно протекает в среде с высоким pH. 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  $\text{C}_3\text{H}_8$  из  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  при  $350-700^\circ\text{C}$ ; конверсия  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  достигает 91%, выход  $\text{C}_3\text{H}_8$  50%, отношение  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_4=2,7$ . Катализатор крекинга высококипящих фракций с большим отношением С/Н состоит из АК ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}_6$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$ ) и алюминатов  $\text{Ba}$  и  $\text{Sr}$ , подвергнутых спеканию при  $1300-1500^\circ\text{C}$ , с добавкой 0,1–3% активаторов (ванадаты  $\text{K}$ ) [364]. Алкилирование циклопентадиена и его производных низшими алканолами ( $\text{C}_4$ ) проводят в присутствии гетерогенных катализаторов основной природы, в качестве которых используют, например, прокаленную при  $1000^\circ\text{C}$  и обработанную водой смесь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , [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 металлоксидных 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 упрочнения их структуры на стадиях таблетирования и гидратационного твердения. Для приготовления таких катализаторов наряду с уже достаточно известными алюминатами  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$  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 талиумин (ТУ 113-03-31-50-88). Разработаны физико-химические основы приготовления новых особо чистых высокоглиноземистых цементов [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 цементов. Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы 02.01.86, № 10-х. РЖХ, 1986. 10Л211 Деп.
3. Голосман Е. З. Использование цементов в катализаторах, носителях, адсорбентах. Обз. инф. Сер. Азотн. пром. М.: НИИТЭХИМ, 1985. 37 с.
4. Дэйско 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. Бяянов Р. А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 207 с.
11. Боресков 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. Bechyně near Tabor. 1982. Р. 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. Дашиевский 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 технологиях. М., 1985. С. 204.
31. Румянцев П. Ф., Хотицченко 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. Jeevaratnam 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., Шишкова 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. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 244 с.
50. Греченко А. Н., Голосман Е. З., Тертичник 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., Мастихин В. М./Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1419.
54. Бреk 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. Р. 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. Р. 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. Пашенко А. А., Тарасевич Ю. И., Льсюк А. Г./Цемент. 1988. № 3. С. 12.
80. Семикова С. Г., Калмыкова И. А., Андреев В. В., Сорохо В. Е./Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 2364.
81. Мчедлов-Петросян О. П., Лихачева В. А., Ушеров-Маршак А. В./Тр. каф. 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. Р. 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 силикатная 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. В. 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. В. 92, 131843.
112. Пат. 82688 CPP//С. А. 1984. В. 101, 117552.
113. Пат. 90188 CPP//С. А. 1987. В. 107, 137331.
114. А. с. 1264976 СССР//Б. И. 1986. № 39. С. 24.
115. Пат. 92600 CPP//С. А. 1988. В. 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. Евглеевский Г. М., Шашков А. В., Греченко А. Н. и др./Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1979. С. 73.
121. Епишико 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 — Деп. 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. Черноголовка, 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. Sachtler 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., Mukherjee 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. Р. 47.
154. Mikhherjee D. K., Misra J., Randey N. K. et al./Technology. (India). 1974. V. 11. Р. 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. Денновецкая 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., Лунин В. В., Назаров Э. К. и др./Там же. 1987. Вып. 1. С. 16.
176. Bareicki J., Nazimek D., Grzegorczyk W. et al./Pol. J. Chem. 1981. (1983). V. 55. Р. 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., Джанджава Р. В., Мосидзе В. П./Катализическая конверсия углеводородов. Киев: Наук. думка, 1978. С. 17.
182. Бахтадзе В. Ш., Джанджава 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., Кижава Б. В., Измайлова Р. И./Деп. в ВИНТИ 2.01.80, № 46-80.
187. Udrea M., Caragheorgheopol A., Crisal D. et al./Abstr. II Nat. Congr. Chem. Bucharest. 1981. Pt I. P. 353; РЖХим. 1982. 7Б1395.
188. Caragheorgheopol A./Гетерогенный катализ. Тр. V Междунар. симпоз. по гетерог. катализу. Варна, 1983 г. Ч. 2. Р. 321.
189. Молодоженюк 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. Гочкис 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. 2822297 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., Дащевский 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. Strohmeier 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., Крутин С. А., Якерсон В. И.//Каталитическая конверсия углеводоров. Киев: Наук. думка, 1975. С. 127.
215. Тагицев 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., bétons, Plâtres, chaux. 1979. № 4. P. 201.
223. Odler 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., Гулцев А. И., Ибрагимов А. А.//Хим. пром-сть. 1989. № 1. С. 37.
227. Зульфугаров З. Г., Джрафарова 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. неорган. 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., Евлевский 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., Евлевский 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 ВИНИТИ 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 катализу, 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. Турченков А. Л., Шпиро Е. С., Некрасов Н. В. и др.///Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. С. 165.
252. Турченков А. Л., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А. и др.///Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели неорганических реакций. Черноголовка, 1985. С. 55.
253. Турченков А. Л., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А. и др.///Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. С. 366.
254. Турченков А. Л. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1987. 124 с.
255. Заявка 2946137 ФРГ//С. А. 1980. В. 93, 102065.
256. Klemic J.///Chemie (PRL). 1987. В. 40. № 7. S. 205.
257. Подорожанский М. М., Дьяченко А. В., Васильев А. В., Пличко В. С.///Деп. в ВНИИТИ 16.12.86, № 8619-В.
258. Пат. 875667 Бельгия//С. А. 1980. В. 92, 6090.
259. Пат. 4232171 США//РЖХ. 1981, 10Н53.
260. Заявка 33400569 ФРГ//С. А. 1985. В. 103, 28036.
261. Карапаненко 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. Карапаненко С. В., Ефремов В. Н., Голосман Е. З.///Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1985. С. 115.
264. Карапаненко 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. Карапаненко 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. Карапаненко С. В., Мамаева И. А., Ефремов В. Н. и др.///Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1221.
267. Карапаненко С. В.///Неплатиновые катализаторы гидрирования кислорода. М.: ГИАП. 1987. ОНИИТЭХИМ (Черкассы) 30.06.87, № 740-хп. Деп.
268. Карапаненко 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. Лапидус А. Л., Брук И. А., Якерсон В. И. и др.///Нефтехимия. 1980. Т. 20. С. 823.
272. Лапидус А. Л., Брук И. А., Якерсон В. И. и др.///Химия твердого топлива. 1984. № 2. С. 85.
273. Лапидус 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., Лапидус А. Л.///Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул». М.: Наука, 1987. С. 39.
275. Лапидус 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. Лапидус 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 катализических 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. В. 76, 90700.
288. Заявка 2033134 ФРГ//С. А. 1971. В. 74, 57728.

289. Караваев 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. В. 75, 53880.
291. Караваев М. М., Засорин А. П., Клецов Н. Ф. Каталитическое окисление NH<sub>3</sub>. 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. Р. 277.
297. Заявка № 52-30969 Япония//РЖХ. 1979, 3Л196П.
298. Пат. № 54-79190 Япония//С. А. 1979. В. 91, 215994.
299. Заявка № 55-11070 Япония//С. А. 1980. В. 92, 221634.
300. Заявка № 54-79191 Япония//С. А. 1980. В. 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. В. 93, 52937.
304. Nishino A., Ono Y., Numoto H., Takeuchi Y.///J. Chem. Soc. Japan. Chem. Ind. Chem. 1987. № 4. Р. 645.
305. Заявка № 54-80292 Япония//РЖХ 1980. 12Л212П.
306. Заявка № 58-45287 Япония//Изобр. в СССР и за рубежом. 1984. № 12. С. 80.
307. Пат. № 49-1477 Япония//С. А. 1975. В. 83, 59880.
308. Nishino A., Sonetaka K., Takeuchi Y.///J. Chem. Soc. Japan. Chem. Ind. Chem. 1987. № 4. Р. 630; РЖХим. 1987. 19Б4281.
309. Nishino A., Sonetaka K., Takeuchi Y./Ibid. Р. 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. В. 84, 168628.
312. Заявка № 49-119884 Япония//С. А. 1975. В. 82, 115638.
313. Заявка № 51-40879 Япония//РЖХ. 1977. 13Л164.
314. Пат. 56-17938 Япония//С. А. 1981. В. 95, 66600.
315. Заявка 50-123587 Япония//С. А. 1976. В. 84, 64855.
316. Заявка 2165241 ФРГ//С. А. 1973. В. 79, 129712.
317. А. с. 509207 СССР//Б. И. 1976. № 12. С. 167.
318. Заявка 2603161 ФРГ//С. А. 1977. В. 86. 160507.
319. Заявка № 52-22591 Япония//С. А. 1977. В. 87, 72749.
320. Заявка 52-125483 Япония//С. А. 1978. В. 88, 111214.
321. Заявка № 55-104653 Япония//С. А. 1981. В. 94, 126727.
322. Заявка № 52-125484 Япония//С. А. 1978. В. 88, 95475.
323. Пат. 2070959 Великобритания//С. А. 1982. В. 96, 128966.
324. Заявка № 54-151561 Япония//С. А. 1980. В. 93, 52938.
325. Заявка № 54-151559 Япония//С. А. 1980. В. 93, 52936.
326. Заявка № 55-41889 Япония//С. А. 1980. В. 93, 121051.
327. Заявка № 57-2377 Япония//С. А. 1982. В. 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 CPP//С. А. 1976. В. 84, 9428.
332. Заявка 2332880 ФРГ//С. А. 1974. В. 81, 30219.
333. Грязнова З. В., Иванов В. А., Нефедова А. Р.///Поверхностные явления. Тез. докл. VII Закавк. 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. В. 102, 151230.
338. Пат. 4504594 США//С. А. 1985. В. 102, 204461.
339. Пат. 4565899 США//С. А. 1986. В. 104, 187011.
340. Пат. 4496662 США//С. А. 1985. В. 102, 166443.
341. Пат. 4720604 США//С. А. 1988. В. 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., Ананасенок В. И.///Тез. докл. Всесоюз. совещ. «Научные основы приготовления катализаторов». Новосибирск, 1983. С. 18.
345. Заявка 29321 Европа//С. А. 1981. В. 95, 50235.
346. Пат. 4410455 США//С. А. 1984. В. 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. В. 29. S. 38.
349. Пат. 4254293 США//С. А. 1981. В. 95, 24497.
350. Пат. 4255602 США//С. А. 1981. В. 95, 24500.
351. Пат. 4255603 США//С. А. 1981. В. 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 Все-союз. совещ. по новым методам исследования процессов гидрирования жиров, сахаров, фурфуrola*. 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. В. 78, 71372.
364. Пат. 243647 ГДР//С. А. 1987. В. 107, 80828.
365. Заявка 158159 Европа//С. А. 1987. В. 104, 148314.

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