

В.С. Попкова, Е.В. Матус, к.х.н., н.с.
(НГТУ, г. Новосибирск, ИК СО РАН, г. Новосибирск)
Н.М. Кочурова, аспирант, С.Д. Васильев, аспирант,
И.П. Просвирин, к.х.н., с.н.с., И.З. Исмагилов, к.х.н., н.с.,
М.А. Керженцев, к.х.н., с.н.с.
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)
З.Р. Исмагилов, чл.-корр. РАН, г.н.с.
(ИК СО РАН, г. Новосибирск, ИУХМ СО РАН, г. Кемерово)

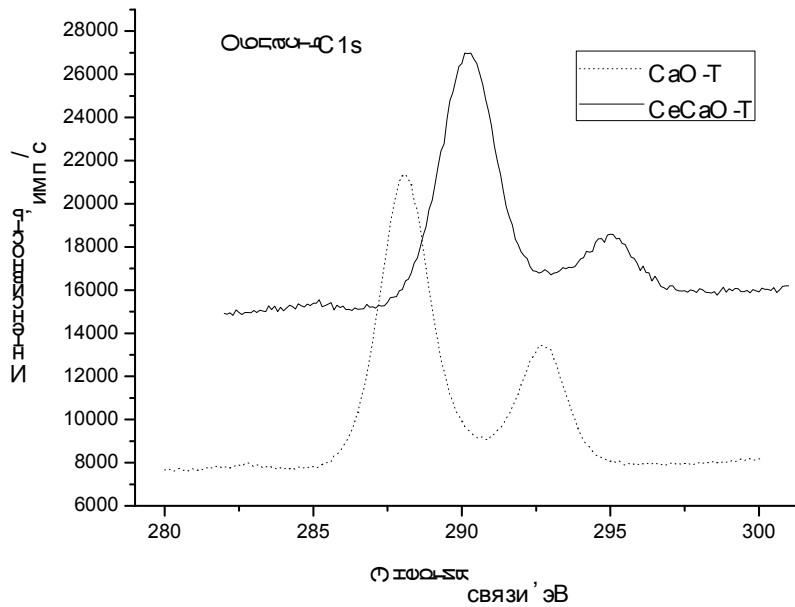
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕРИЙ-КАЛЬЦИЙ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКСИЛИ- ТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА

Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) известна с начала 1980-х годов как один из перспективных способов получения этана и этилена, оба из которых являются ценным химическим сырьем. Многолетние исследования во всем мире, с использованием большого количества различных катализаторов и условий, дали понимание механизма этой комплексной гомогенно-гетерогенной реакции и значений ее кинетических параметров, что в последнее десятилетие позволило разработать промышленные способы реализации ОКМ, обеспечивающие стабильность работы катализатора и достижение термодинамически разрешенного выхода 25 % по C_2 -углеводородам. Важную роль в изучении реакции ОКМ играют модельные катализаторы, с помощью которых можно более детально оценить вклад каждого из их компонентов в наблюдаемую активность [1]. В данной работе исследованы носители CaO и катализаторы 20Ce-CaO, приготовленные твердофазным (Т) и золь-гель (З) методами [2]. Аналогичные материалы хорошо показали себя при исследованиях как механизма ОКМ [3], так и корреляции скорости реакции со структурой катализатора [4]. Свежие образцы охарактеризованы рентгеноспектральным флуоресцентным методом для химического анализа, измерениями текстурных характеристик, рентгенофазовым анализом, а также дифференциальным термическим анализом с термогравиметрией (методики даны в [2,5]).

На Рисунках 1 и 2 приведены спектры РФЭС в областях $C1s$ и $O1s$ для CaO-Т,З и 20Ce-CaO-Т,З. Калибровки по шкале энергий связи, отдельно для каждого образца, сделаны по положению основного пика $C1s$, принятого за 285.0 эВ (средняя величина для sp^2 - и sp^3 -гибризованного углерода). Калибровочные значения составляют: – 3.0 эВ (CaO-Т) и – 5.2 эВ (20Ce-CaO-Т) (Рисунок 1(а)); – 3.8 эВ (CaO-З) и – 4.6 эВ (20Ce-CaO-З) (Рисунок 2(а)). Для Т- и З-серий образцов, при введении Ce в CaO, видно снижение интенсивности второго пика от более прочно связанных кислород-содержащих форм углерода на ~

290 эВ, что может означать их десорбцию или расходование О на окисление Се. Это подтверждается спектрами O1s (Рисунки 1(б),2(б), снижение основного пика и появление пика CeO_2) и Ce3d (Ce^{4+} превосходит Ce^{3+}).

(а)



(б)

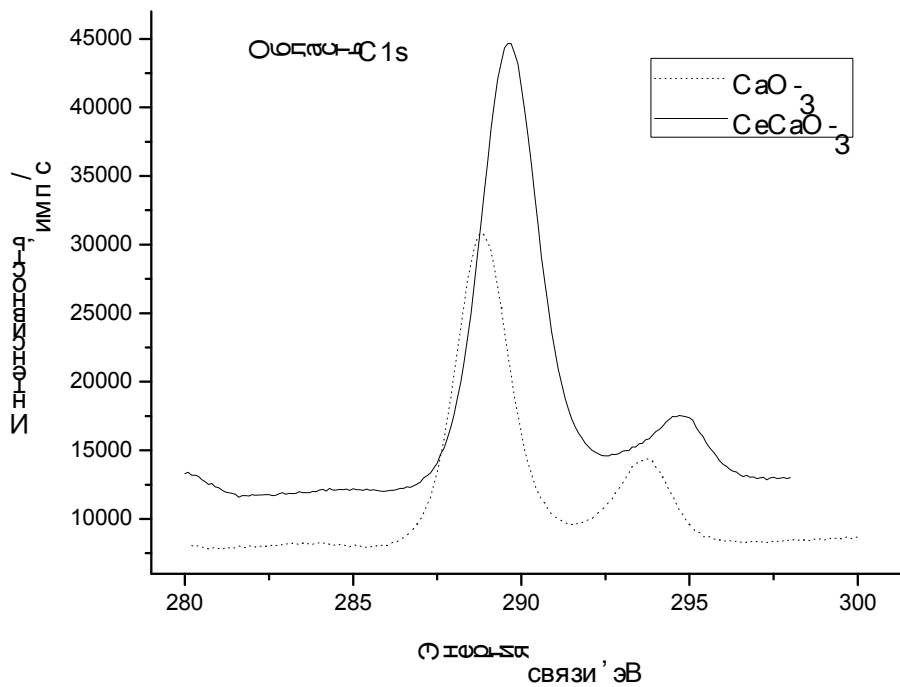


Рисунок 1 - Спектры РФЭС в области C1s, свежие образцы CaO и 20Ce-CaO, приготовленные: (а) твердофазным и (б) золь-гель методами. Калибровки по шкале энергий связи (описаны в тексте) сделаны по положению основного пика C1s, принятого за 285.0 эВ.

Поскольку реакция ОКМ идет во внешне-диффузионной области, важным является состав поверхности катализатора, и в данной работе применена рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) [2].

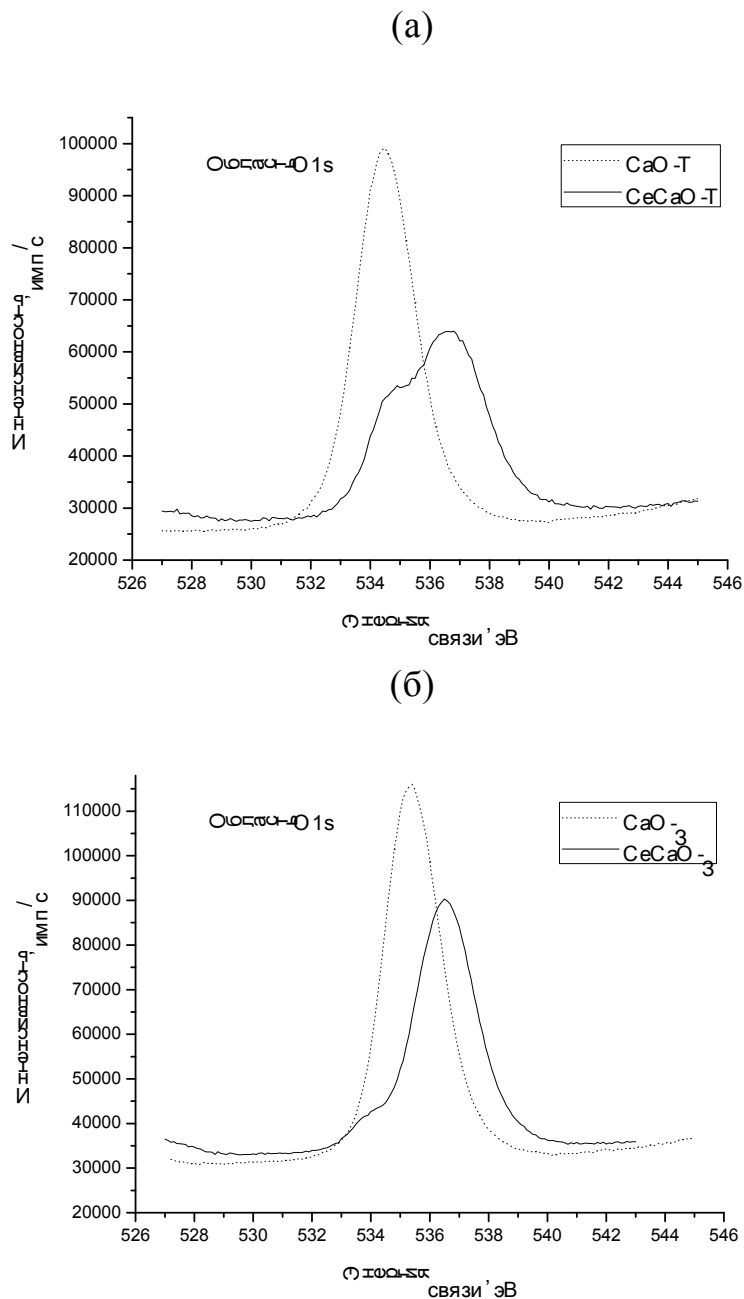


Рисунок 2 - Спектры РФЭС в области O1s, свежие образцы CaO и 20Ce-CaO, приготовленные: (а) твердофазным и (б) золь-гель методами. Калибровки по шкале энергий связи (описаны в тексте) сделаны по положению основного пика C1s, принятого за 285.0 эВ.

Авторы выражают благодарность коллегам в ИК СО РАН, Новосибирск - И.Л. Краевской, Т.Я. Ефименко, В.А. Ушакову, Г.С. Литвак за помощь в исследованиях физико-химическими методами. Работа выполнена в рамках проекта РФФИ мол_а (№ 18-33-00882).

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Ломоносов, Ю.А. Гордиенко, М.Ю. Синев, Кинетические закономерности процесса окислительной конденсации метана в присутствии модельных катализаторов, *Кинетика и катализ* 54(4) (2013) 474-486.
2. I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, I.P. Prosvirin, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, G. Gerritsen, E. Abbenhuis, Z.R. Ismagilov, Design of highly efficient catalyst for rational way of direct conversion of methane, *Eurasian Chemico-Technological Journal* 17 (2015) 105-118.
3. A.G. Anshits, N.P. Kirik, V.G. Roguleva, A.N. Shigapov, G.E. Selutin, Oxidative dimerization of methane over CaO doped with chlorides of alkaline metals, *Catalysis Today* 4 (1989) 399-407.
4. A.G. Anshits, E.N. Voskresenskaya, A.N. Shigapov, Prediction of the oxide systems catalytic properties in methane oxidative coupling, in: *Natural Gas Conversion* 61 (1991) 49-55, A. Holmen, K.-J. Jens, S. Kolboe (Editors), Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 569 pages.
5. И.З. Исмагилов, Е.В. Матус, С.Д. Васильев, В.В. Кузнецов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, Окислительная конденсация метана в присутствии модифицированных MnNaW/SiO₂-катализаторов, *Кинетика и катализ* 56(4) (2015) 459-469.

УДК 666.295.3

Д.С. Подгорнов, И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Для декорирования санитарных керамических изделий применяются полуфриттованные и сырые глазури [1–3].

Целью работы является синтез нефриттованной цирконийсодержащей глазури улучшенных характеристик, предназначенной для декорирования санитарных керамических изделий, получаемых однократным обжигом из полуфарфоровых масс, изготавливаемых ОАО «Керамин» (г.Минск). Синтез нефриттованной глазури осуществлялся на основе поликомпонентной сырьевой композиции включающей, мас. %: кварцевый песок (ВС–050–1) 15–25, мел (ММС–2) 5–17,5, пегматит (FS–700) 32,5–45. В качестве постоянных компонентов использовались: глина огнеупорная «Веско-Гранитик», тальк онотский (Россия), циркобит МО, волластонитовый концентрат (Россия) и каолин КН–83 в примерно одинаковых количествах при общем содержании, составляющем 30 %.