

**Секция I**  
**ПЕРСПЕКТИВЫ, СТРАТЕГИЯ РАЗВИТИЯ**  
**И НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ХИМИЧЕСКИХ**  
**И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

---

УДК 66.094.3.097:536.4

**Ахмедьянова Р.А., Фам Тхэ Шон, Васильева Э.А.,**  
**Сандугей С., Гильмутдинов И.И., Сабирзянов А.Н.**  
(Казанский национальный исследовательский технологический университет)

**МАРГАНЕЦ-ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ**  
**ИЗОПЕНТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ПРОПИТКИ**  
**НОСИТЕЛЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ**

В последнее время наблюдается стремительный рост интереса к использованию сверхкритических сред для синтеза гетерогенных катализаторов с заданными свойствами. Это связано с тем, что получаемые катализаторы отличаются более высокой селективностью и активностью в ряде процессов, по сравнению с катализаторами, полученными с использованием традиционных методов.

Одним из направлений использования сверхкритических состояний в каталитической химии является пропитка пористого носителя соответствующими металлами, представленными в том или ином виде и предварительно растворенными в сверхкритическом флюиде;

Пропитка пористых структур, а также утилизация отработанных катализаторов в целях выделения редких и дорогостоящих металлов основаны на высоких способностях сверхкритических флюидов растворять и проникать в пористые структуры [1].

В настоящей работе для приготовления гетерогенных марганец-оксидных катализаторов, проявивших высокую активность в процессе окисления изопентана [2–4], в качестве сверхкритического флюида была использована вода, в которой хорошо растворялись соли марганца, используемые для пропитки носителя.

Для получения катализаторов методом пропитки в сверхкритических условиях в качестве носителя использовали оксид алюминия:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в качестве пропиточного раствора – 2,5-5,0 % водные растворы солей хлорида марганца (II).

Определенное количество алюмооксидного носителя, и раствор соли в дистиллированной воде, концентрация которого рассчитывается,

исходя из 5% масс. концентрации  $Mn^{2+}$  в получаемом катализаторе, загружаются в реактор, для работы со сверхкритическими флюидами, снабженный перемешивающим устройством. При достижении заданных условий носитель пропитывают в течение часа

Приготовленный катализатор помещают в сушильный шкаф и высушивают при температуре 200 °С до остаточной влажности не более 5 % масс., определяемой с помощью влагомера.

Пропитанный раствором соли и высушенный катализатор выгружают, помещают в термоустойчивый тигель и переносят в камеру муфельной печи. Катализатор нагревают в муфельной печи до 650°С, выдерживают при данной температуре в течение 2,5 часов. Затем камеру муфельной печи охлаждают, выгружают готовый катализатор.

Определение текстурных характеристик синтезированных катализаторов выполнено на основании изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при температуре – 196°С, полученных на анализаторе размера пор и площади поверхности NOVA 1200 (QUANTACHROME). Для оценки распределения объема и поверхности мезопор по размерам использовался метод ВЛН. Удельная поверхность образцов рассчитана по методу БЭТ.

Массовая доля  $Mn^{2+}$  определена с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Rigaku ZSX Primus.

Физико-химические характеристики полученных катализаторов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Физико-химические характеристики марганец-оксидных катализаторов, полученных пропиткой в сверхкритических условиях**

№ п/п	Шифр образца	Условия пропитки		Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	[Mn], % масс.
		Температура, °С	Давление, МПа				
1	СК 1	330	130,8	53,315	0,453	23,414	8,66
2	СК 2	350	171,1	59,721	0,287	3,469	8,26
3	СК 3	360	196,4	42,362	0,121	3,285	7,43
4	СК 4	н. у.	н. у.	176,354	0,732	11,63	7,67

Полученные данные свидетельствуют о том, что сверхкритические условия пропиточной фазы оказывает влияние на текстурные характеристики катализаторов (табл. 1).

С повышением температуры и давления пропитки носителя в сверхкритических флюидах падает концентрация Mn в получаемом катализаторе (табл.1). Можно отметить пропорциональную зависимость между площадью удельной поверхности и концентрацией марганца в катализаторе. Катализаторы, полученные в сверхкритических

флюидах, характеризуются значительно меньшей удельной поверхностью и общим объемом пор, что свидетельствует о более глубоком проникновении марганца в поры носителя, что связано с отсутствием межфазной границы раздела фаз, низкой вязкостью сред – на 1-2 порядка меньшей, нежели у органических растворителей, и высокой диффузионностью сверхкритических флюидов [1]. При этом при температуре нанесения 330 и 350°C концентрация марганца в катализаторе выше по сравнению с образцом, полученном при Н.У. и при температуре 360°C.

Наблюдаемое снижение общего объема пор при пропитке в сверхкритических условиях может быть связано с деформацией носителя с увеличением давления в реакторе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации из федерального бюджета субсидии на финансовое обеспечение выполнения государственного задания на оказание государственных услуг №075-01261-22-00 от 28.12.2021 г. «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии».

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта №075-15-2021-699.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цихмейстр, Е. В. Применение суб- и сверхкритических флюидов в экстракционных процессах / Е.В.Цихмейстер., Ф.М.Гумеров// Вестник Казанского технологического университета. 2012. №10. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-sub-i-sverhkriticheskikh-flyuidov-v-ekstraktsionnyh-protsessah>.

2. Васильева, Э.А. Структура и каталитические свойства марганец-оксидных катализаторов окисления изопентана/Э.А.Васильева., Р.А.Ахмедьянова, К.А. Мишагин, И.Д. Твердов, Т.Ш. Фам //Бутлеровские сообщения. – 2021. – Т.65. – №2. – С. 125–129. ROI: jbc-01/21-65-2-125.

3. Ахмедьянова, Р.А. Влияние ультразвука на физико-химические характеристики марганец-оксидных катализаторов окисления углеводородов/Р.А.Ахмедьянова, Э. А. Васильева, Т. М. Кутузова, Р. Р. Мухамедзянов, Фам Тхэ Шон, З.Р. Музипов //Вестник технологического университета. – 2022. – №7. – С. 20–23.

4. Ахмедьянова, Р.А. Закономерности жидкофазного окисления изопентана в присутствии марганец-оксидных катализаторов, полученных с использованием ультразвука/ Э.А. Васильева, Т.М. Кутузова, Р.Р. Мухамедзянов, Фам Тхэ Шон, З.Р. Музипов //Бутлеровские сообщения. – 2022. Т. 71. №7. С. 94–101. ROI: jbc-01/22-71-7-94.