Д. т. н. **В. И. Ванчурин**, д. х. н. **А. В. Беляков (**), **О. Ю. Сальникова**, к. т. н. **А. Ю. Петров**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия

удк 546.284-31:544.478]:66.094.258 КРЕМНЕЗЕМИСТЫЙ МАТЕРИАЛ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА С ЗАКРЕПЛЕННЫМ НАНОСТРУКТУРНЫМ АКТИВНЫМ КОМПОНЕНТОМ

Приведено сравнение медьсодержащих кремнеземистых катализаторов с промышленным катализатором смешанного типа К-СО для дегидрирования циклических спиртов, в частности ц-гексанола. Подтверждено явление химического связывания прекурсора активного компонента в виде основного карбоната меди с кремнеземистым носителем (белой сажей) с внедрением его в структуру носителя. Согласно кинетическим данным термическая стабильность синтезированного катализатора с закрепленным наноструктурным активным компонентом на 18–20 % выше, чем у промышленных образцов.

Ключевые слова: катализатор, основной карбонат меди (ОКМ), белая сажа (БС), химическое закрепление ОКМ на БС.

дна из задач в технологии катализаторов Озаключается в формировании выгодной морфологии наноструктурных поверхностных активных компонентов (АК), устойчивых к температурным воздействиям. Вследствие возможных перегревов, возникающих в ходе нештатных ситуаций в период пуска, восстановления и эксплуатации катализатора, незакрепленность атомов металла с носителем позволяет им мигрировать с образованием более крупных устойчивых образований и потерей активности. Недостаточно прочное сцепление активного компонента с матричным материалом или носителем часто происходит вследствие неудачного выбора условий синтеза катализатора. Например, для дегидрирования циклических спиртов, в частности циклогексанола, в настоящее время на предприятиях России и ближнего зарубежья находит применение отечественный смешанный медь-цинк-алюмокальциевый катализатор марки К-СО [1]: содержание оксида меди в нем достигает 50 мас. %. Для изготовления катализатора используют эффективную аммиачно-карбонатную технологию (АКТ) [2], позволяющую наносить прекурсор АК в виде основного карбоната меди (ОКМ) в наноразмерном состоянии. Высокая активность обусловле-

> ⊠ А. В. Беляков E-mail: av_bel@mail.ru

на помимо твердых растворов оксидов меди и цинка, образующихся при синтезе катализатора, также покрывающими их наноразмерными частицами активного компонента CuO. Из-за отсутствия закрепленности на носителе в виде твердого раствора из оксидов цинка и меди изначальный размер наноразмерного оксида меди по мере повышения температуры прокаливания увеличивается за пределы наноразмера; при этом активность снижается. Другим примером неудачного выбора носителя при использовании АКТ является медьсодержаший катализатор на пирогенном кремнеземе — аэросиле 380, содержащий около 20 мас. % оксида меди [3]. Катализатор обладает высокими значениями активности и селективности, но совершенно не термостабилен в реакции дегидрирования циклогексанола. Слабая адгезия АК обусловлена природой выбранного кремнеземистого носителя (аэросила). Поверхность аэросила покрывают силанольные и силоксановые группы, имеющие разную реакционную способность к АК. Количественно на поверхности аэросила преобладают группы силоксана. Это связано с высокой температурой синтеза аэросила (750-1000 °С). Силоксаны образуют прочный инертный слой, в котором имеется дефицит химических связей, способных к раскрытию. Поэтому силоксановые группы не функционализируются и остаются незадействованными даже в условиях обработки аэросила щелочным раствором ОКМ. Силанольные группы, которых в аэросиле мало, значительно более активны, они обладают выраженными электронодонорными свойствами и обеспечивают физико-химическое взаимодействие между носителем и катионами медного активного компонента. При этом силы взаимодействия на границе раздела металл – носитель недостаточны, чтобы локализовать АК в зонах его нанесения на носителе. Замена аэросила на аморфный кремнеземистый материал — белую сажу и использование АКТ позволяют значительно улучшить термическую стабильность катализатора из-за иммобилизации активного наноструктурного компонента при сохранении остальных показателей качества на высоком уровне. Медьсодержащий катализатор на белой саже МАК-К [4] прошел успешные промышленные испытания в реакторе дегидрирования циклогексанола на предприятии «Щекино Азот».

Цель настоящей работы — экспериментальное обоснование выбора белой сажи как носителя при использовании аммиачно-карбонатной технологии для изготовления медьсодержащего катализатора с химически закрепленным активным компонентом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования готовили медьсодержащие катализаторы, активные в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на аэросиле 380 и белой саже БС-100 с удельной поверхностью частиц 350 и 60 м²/г соответственно. Для сравнения был выбран промышленный катализатор К-СО с удельной поверхностью 70 м²/г. Концентрация активного компонента в пересчете на оксид меди в катализаторах на аэросиле 380 и БС-100 20-22 мас. %, в катализаторе К-СО (41±5) мас. %. Сухие порошки кремнеземистых материалов аэросила или белой сажи загружали в емкость, содержащую медно-аммиачно-карбонатный раствор (МАКР). МАКР готовили растворением при комнатной температуре основного карбоната меди CuCO₃·Cu(OH)₂ в 25 %-ном водном растворе аммиака. Для интенсификации растворения проводили барботирование СО₂ через раствор. Продолжительность полного растворения гидроксокарбоната меди около 30 мин. Концентрация меди в готовом растворе (в пересчете на CuO) около 100 г/л.

Суспензию нагревали примерно до 90 °С на водяной бане при интенсивном перемешивании и наносили на носитель до остаточной концентрации CuO в растворе 0,3-0,4 г/л. Отфильтрованный осадок сушили, мололи в порошок и прессовали из него таблетки размерами 5×3 мм, которые прокаливали при 260-280 °С в течение 2-2,5 ч.

ИК-спектроскопический анализ образцов катализаторов проводили на автоматическом спектрофотометре Thermo NICOLET 380 в диапазоне 400-4000 см⁻¹ с разрешением 1 см⁻¹. Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием Си *К*_а-излучения с Ni-фильтром в диапазоне 20 10-60 град. Для идентификации фаз использовали картотеку ISPDS. Дополнительные исследования фазового состава и кристаллографических особенностей катализаторов выполняли с помощью иммерсионного петрографического анализа, который проводили иммерсионным методом на поляризационном микроскопе «Полам P-211» по методике НСАМ 439-РС. Это позволило получить результаты категории III (относительная погрешность 3 %). Элементный состав катализаторов определяли с применением рентгенофлуоресцентного микроанализа (РФлА) на энергодисперсионном рентгеновском анализаторе INCA Energy фирмы Oxford Instruments. Чувствительность микроанализа по компоненту 0.1 мас. % при относительной погрешности не выше 10 %. Размеры наночастиц медноаммиачного комплекса меди Cu(NH₃)₄]CO₃ (прекурсор ОКМ) в растворе МАКР определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Photocor Compact-Z (Россия). Прибор позволяет анализировать диаметр частиц в диапазоне от 0,5 нм до 10 мкм, погрешность измерения ±1 %. Удельную поверхность образцов катализаторов рассчитывали по методу БЭТ, используя изотерму адсорбции азота при 77 К, полученную с помощью анализатора Nova 1200e (Quantachrome, США). Средний размер кристаллитов d_{κ} , нм, прекурсора активного компонента оценивали, исходя из удельной поверхности S_{уд} и истинной плотности $\rho_{\text{ист}}$, по формуле Селякова – Шеррера:

$$d_{\rm k} = \frac{6 \cdot 10^3}{\rho_{\rm HCT} \cdot S_{\rm VII}} \cdot$$

Для исследования морфологии образцов катализаторов использовали растровый электронный микроскоп JSM-6510 фирмы JEOL с катодом из гексаборида лантана (LaB₆) в режиме высокого вакуума. На непроводящие образцы предварительно напыляли тонкий слой углерода (до 15 нм). Съемку вели с использованием детекторов вторичных электронов при напряжении 5–20 кВ.

Каталитические характеристики образцов измеряли в установке проточного типа при 250 °С, атмосферном давлении и объемной скорости подачи сырья в жидкой фазе 1 ч⁻¹. Для обогрева реактора и соблюдения постоянной температуры использовали термоблок из алюминиевого бруска с нихромовой спиралью, подключенной к автоматической системе температурного регулирования. Отклонение температуры по слою катализатора не превышало 2 °С. В качестве сырья применяли сырой промышленный циклогексанол следующего состава, мас. %: циклогексанол (анол) 83,82, легкокипящие соединения + спирты (ЛК + СП) 0,40, циклогексанон (анон) 2,0, бутилциклогексиловый эфир (БЦГЭ) + амилциклогексан 12,3, фенол 0,29, тяжелокипящие соединения (ТК) 1,19. Продолжительность кинетических испытаний не менее 64 ч, в том числе 10 ч на приработку катализатора.

Перед началом испытаний образцы с размерами частиц 5×3 мм разогревали до 220 °C в потоке азота, затем в течение 20 ч вводили в линию азота водород с постепенным повышением его концентрации к азоту от 40 до 70 об. % при нагрузке по газу 40 ч⁻¹. После восстановления медного прекурсора до активного компонента закрывали линию водорода и переходили на переработку сырья со скоростью подачи (0,005 ± 0,001) дм³/ч в потоке азота. В течение 2 ч температуру поднимали до 240 °C, а расход сырья до 0,015 дм³/ч, после чего прекращали подачу азота в установку. В течение 8 ч расход сырья и температуру доводили до рабочих значений.

Концентрации основных компонентов в сырье и продукте определяли хроматографическим методом с использованием пламенноионизационного детектора. Расход газа-носителя гелия составлял (3,0±0,1) дм³/ч, расход водорода и воздуха был одинаковым — по (2,0±0,1) дм³/ч. Объем вводимой пробы 1,0·10⁻³-2,0·10⁻³ см³.

Активность катализатора *A*, %, рассчитывали как общую конверсию циклогексанола:

$$A = \frac{(c_1 - c_2) \cdot 100}{c_1},$$

селективность *S*, %, определяли как отношение циклогексанона, полученного из циклогексанола, к общему количеству превращенного циклогексанола:

$$S = \frac{(c_3 - c_4) \cdot 100}{c_1 - c_2},$$

32

где c_1 и c_2 — концентрация циклогексанола в сырье и продукте соответственно, мас. %; c_3 и c_4 — концентрация циклогексанона в продукте и сырье соответственно, мас. %.

О термической стабильности образцов катализаторов судили по степени снижения активности к первоначальному значению после испытания при 350 °C в течение 16 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным измерения корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света и интегральной интенсивности рассеяния преобладающий размер наночастиц медноаммиачного комплекса меди [Cu(NH₃)₄]CO₃ в растворе МАКР составлял около 6 нм. Согласно [5] средний размер кристаллитов СuO как продуктов разложения OKM в катализаторе K-CO не менее 12 нм. Для медьсодержащего катализатора на аэросиле рассчитанный по уравнению Селякова – Шеррера размер кристаллитов больше и составлял 16 нм. С ростом размера частиц быстро уменьшается активная поверхность частиц. Известно [6, 7], что для катализаторов с медным компонентом большая площадь удельной поверхности способствует дегидрированию паровой фазы циклогексанола с высокими значениями активности и селективности к циклогексанону.

Укрупнение частиц АК происходило из-за неспособности матричного материала катализатора к функционализации в направлении усиления взаимодействия с прекурсором АК. Инертность материала носителя в условиях приготовления катализаторов подтверждают данные, полученные методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА)

ИК-спектры образцов просушенных и прокаленных медьсодержащих катализаторов, изготовленных на аэросиле и белой саже, показаны на рис. 1. Все они содержат характеристические полосы поглощения, присущие кремнеземистым материалам. Разным типам силанольных групп и наличию воды соответствует поглощение в интервале 3200-3600 см⁻¹; полоса поглощения 1630 см⁻¹ является следствием деформационных колебаний воды. Полоса с максимумом 470 см-1 для всех исследуемых образцов отвечает за деформационные колебания связи Si-O в кремнекислородных тетраэдрах. Валентные колебания силоксановых связей в образцах на аэросиле 1, 3 и белой саже 2, 4 проявляются при частотах 1040-1100 см⁻¹ (несимметричный пик) и в области около 795 см-1 (симметричный пик). Несмотря на схожие спектральные характеристики, сопоставление ИК-спектров образцов катализаторов на белой саже и аэросиле показывает их существенные различия.

Так, для просушенного 1 и прокаленного 3 образцов катализаторов на аэросиле интегральинтенсивность несимметричного пика ная валентных колебаний силоксановых связей с частотой 1100 см-1 и, соответственно, их концентрация в структуре носителя значительно выше, чем у образцов 2 и 4, изготовленных на белой саже. При этом наблюдаются практически полное совпадение по интенсивностям и расположению максимумов частот симметричного и несимметричного пиков для сухого и прокаленного образцов 1 и 3, изготовленных на аэросиле, а также соответствие их характеристических частот литературным данным по чистому кремнезему [8].

Из ИК-спектра поглощения 1 сухого образца катализатора на аэросиле хорошо видны характерные полосы поглощения 1510 и 1390 см⁻¹, диагностирующие валентные колебания карбоксильных групп, входящих в структуру молекул ГКМ [9]. В спектре присутствуют и более слабые полосы поглощения 3300, 3400, 820 и 750 см⁻¹, которые также можно отнести к ГКМ. Присутствие ГКМ в составе просушенного образца на аэросиле свидетельствует о том, что

медный компонент не вошел в состав аэросила. Вид спектра просушенного образца на аэросиле, таким образом, показывает инертность пирогенного кремнеземистого носителя к химическому взаимодействию с прекурсором активного компонента в виде ГКМ. Значительное снижение интенсивности полос поглошения. характерных для ГКМ, в спектре 3 прокаленного образца катализатора на аэросиле объясняется его практическим отсутствием как индивидуального вещества вследствие разложения с образованием оксида меди. Напротив, в спектрах сухого 2 и прокаленного 4 образцов катализаторов на белой саже отсутствуют полосы поглощения, отвечающие ГКМ. Значительно снижена интенсивность полосы поглощения несимметричного пика силоксанов, произошло смешение ее максимума в длинноволновую область от 1100 до 1040 см-1 для сухого образца 2 и еще больше — до 1010 см-1 для прокаленного образца 4. Симметричный пик у образцов 2 и 4 сильно деформирован, что по данным [8] может свидетельствовать об образовании координационных связей между катионами меди прекурсора и кремнеземистой матрицей с формированием закрепленных наноструктурных образований. При этом кажущаяся трансформация симметричного пика Si-O у образцов на аэросиле 1 и 3, скорее всего, является результатом наложения на него близлежащих полос поглошения ГКМ.

Следует отметить также появление в ИКспектрах 2 и 4 полосы поглощения 3619 см-1, которая может соответствовать колебаниям вновь образованных активных гидроксогрупп, приводящих к дополнительному гидроксилированию поверхности кремнеземистого материала [10]. Такие новые свободные гидроксильные группы возникают при разрыве сильно напряженных силоксановых связей. Их расщепление происходит, очевидно, за счет гидролиза аморфного носителя в щелочной среде и электрофильной атаки ионами меди его поверхностных силоксанов. Атомы кислорода силанольных групп с выраженными электронодонорными свойствами обеспечивают электронный перенос между ГКМ и носителем, инкорпорирование прекурсора в структуру кремнекислородных радикалов с образованием новой привитой фазы. Силанольные группы играют роль проводников, благодаря которым облегчается доступ ГКМ к ослабленным силоксанам.

Результаты ИК-спектроскопических исследований указывают на то, что в отличие от пирогенного кремнезема (аэросила), для которого связь молекул ГКМ с поверхностью обусловлена исключительно физической адсорбцией, для белой сажи такое взаимодействие носит преимущественно химический характер, что может приводить к реконструированию активного



Рис. 1. ИК-спектры поглощения образцов катализаторов, изготовленных на аэросиле (1, 3) и белой саже (2, 4): 1, 2 — просушенные образцы; 3, 4 — прокаленные образцы

покрова на поверхности носителя. Очевидно, причина заключается в разном происхождении кремнеземистых материалов. Пирогенный кремнезем (аэросил) получают при высокой температуре сжиганием соединений кремния, в котором начинаются процессы массопереноса, существенно меняющие его структуру. Белую сажу готовят осаждением кислотой из раствора жидкого стекла при относительно низкой температуре, когда диффузионные процессы массопереноса незначительны. Материалы различаются текстурными свойствами, степенью аморфности и кристалличности и, очевидно, реакционной способностью.

Эффект сильной фиксации прекурсора ГКМ на белой саже подтверждается также данными РФА (рис. 2). Дифрактограмма 1 (см. рис. 2) восстановленного катализатора на белой саже демонстрирует типичную аморфнокристаллическую структуру по активному компоненту. На дифрактограммах 2 катализатора, испытанного в реакции дегидрирования циклогексанола, видны линии, которые можно отнести к элементной меди и Cu₂O. Дифракционная картина медного компонента представлена в виде широких и размытых рефлексов, что свидетельствует о его нанодисперсном состоянии.

После перегрева образца катализатора, нанесенного на белую сажу, характер дифракционных отражений, как видно из рентгенограммы 3 (см. рис. 2), практически не изменился. По-прежнему наблюдается уширение дифракционных пиков при сохранении их слабой интенсивности, которое обусловлено малыми размерами нанокристаллитов. При этом часть катализатора остается в состоянии, близком к стеклу, в котором начинают появляться зародыши кристаллов. Удельная поверхность катализатора после перегрева снижается незначительно — от 220 до 210 м²/г. При этом размер наночастиц АК, рассчитанный по данным измерения удельной поверхности и истинной плотности,



Рис. 2. Дифрактограммы образцов катализаторов на белой саже (1-3) и аэросиле (4-6) после восстановления (1, 4), испытания в реакции (2, 5) и перегрева (3, 6): О — Си₂О; ▼ — Си

дает значение, близкое к 6 нм. По данным петрографии, прекурсор и сам активный компонент в образце катализатора на белой саже практически равномерно распределены по аморфному носителю. Основная их часть закреплена на носителе в рентгеноаморфном состоянии. Частицы наносимого АК локализуются в виде агрегатов или кластеров на участках поверхности в зонах разрыва силоксанов. На отдельных участках поверхности катализатора в небольшой степени наблюдаются кристаллы CuO кубической формы размерами от 3 до 15 мкм; их примерно 3 % общего количества меди. Белая сажа в катализаторе находится в виде агломератов бесформенных частиц размером примерно 12 мкм. После испытания и перегрева катализатора в условиях реакционной среды поверхность остается практически неизменной. Малахитоподобная структура практически полностью сохраняется; при этом на поверхности носителя идентифицируются образования, состоящие из металлической меди и ее оксидов. Наблюдается также частичное растворение малахитоподобной структуры в поверхностном слое SiO₂. Происходит укрепление связи носителя и АК с образованием промежуточной фазы и сохранением малахитоподобной структуры. При этом медный компонент проникает в поверхностный слой носителя и посредством образования привитой фазы происходит его химическое закрепление с сохранением наноразмерных частиц. В образце катализатора на аэросиле распределение активного компонента по поверхности носителя также имеет однородный и равномерный характер в виде чешуйчатых частиц состава CuO и Cu₂O. В восстановленном образце *3* (см. рис. 2) эти фазы представлены в виде размытых, слабых по интенсивности отражений, характеризующих низкую степень кристалличности медного компонента. Уширение дифракционных линий указывает на наноструктурное состояние AK.

Мелкокристаллическая фаза аэросила представлена в виде шестигранников размерами 0.2-0.4 мкм. После испытания в реакции и особенно при перегреве морфологическая характеристика поверхности катализатора заметно менялась. Особенно ясно это проявлялось после перегрева. В результате массопереноса при спекании происходила агломерация кристаллитов АК. Интегральная интенсивность рефлексов АК заметно возрастала, что подтверждало рост кристаллов медного компонента. Это приводило к уменьшению удельной поверхности от 127 до 80 м²/г катализатора и удвоению среднего размера кристаллитов меди до 24 нм. Кроме того, значительно возрастали размеры частиц носителя SiO₂, что может быть связано с эффектом Хэдвалла (ускорение диффузионного массопереноса при изменении структуры во время полиморфных переходов). Полиморфный переход из стеклообразного SiO₂ в кристаллический кристобалит сопровождается большим изменением объема, что создает в матрице растягивающие напряжения, например при испытаниях на стойкость к термическому удару.

Дополнительная информация о текстуре поверхности и характере распределения активного компонента по сечению образцов катализаторов получена с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рис. З показаны РЭМснимки образцов катализаторов на белой саже и аэросиле, а также промышленного катализатора К-СО до и после термических испытаний в условиях дегидрирования циклогексанола.

После термических испытаний поверхность и морфология катализаторов на аэросиле (см. рис. 3, *в*, *г*) и промышленного К-СО (см. рис. 3, *д*, *е*) претерпевают значительные изменения. На поверхности катализаторов происходит интенсивная агрегация наночастиц АК, которые, таким образом, уменьшают свою поверхность. Уменьшение удельной поверхности должно приводить к ухудшению каталитических свойств. Для образца катализатора на белой саже до и после перегрева в реакционной среде (см. рис. 3, *a*, *б*) характерно аморфное со-

34



Рис. 3. РЭМ-снимки катализаторов на белой саже (*a*, *б*), аэросиле (*в*, *г*) и К-СО (*д*, *е*) до (*a*, *в*, *д*) и после термических испытаний (*б*, *г*, *е*) в условиях дегидрирования циклогексанола

стояние кремнеземистого носителя, имеющего глобулярное строение. Изменения структуры катализатора на белой саже в результате перегрева происходят в значительно меньшей степени, что способствует повышению его термической стабильности.

В таблице показаны результаты испытаний образцов катализаторов на белой саже, аэросиле и К-СО в реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон. Видно, что активность катализатора на белой саже при 250 °С находится на уровне промышленного катализатора К-СО и несколько превышает активность катализатора на аэросиле; при этом К-СО уступает обоим катализаторам по селективности.

После перегрева при 350 °С в течение 16 ч показатели селективности у испытанных катализаторов выравниваются, но значения их активности значительно различаются между собой. Активность катализатора на аэросиле снижается от 54,4–57,3 до 29,8 %, т. е. среднее относительное снижение активности составляет около 46 отн. %. Активность катализатора К-СО уменьшается в меньшей степени — от 56,7–59,7 до 41,1 %, т. е. в среднем на 29 отн. %.

Относительно удовлетворительная термостабильность К-СО объясняется более высоким содержанием в нем оксида меди, который частично входит в состав твердого раствора и в процессе перегрева высвобождается в нанодиАктивность и селективность образцов катализаторов

Материал носителя катализатора	Активность*, %	Селективность*, %
Аэросил	(54,4–57,3) / 29,8	(99,5–100) / 99,6
Белая сажа	(56,8–60,4) / 48,1	(99,3-100) / 98,1
Твердый раствор ок-	(56,7–59,7) / 41,1	(94,0-96,9) / 100
сидов меди и цинка		
(катализатор КС-О)		
* В числителе — в реакции дегидрирования (250 °C), в		
знаменателе — после перегрева (350 ° C).		

сперсном состоянии, пополняя, таким образом, активный компонент [5]. Катализатор на белой саже снижает свою активность от 56,8-60,4 до 48,1 отн. % (снижение ~ 18 %). Это наилучший показатель, отражающий высокую термическую стабильность катализатора и подтверждающий реальное закрепление АК на кремнеземистом носителе, каким является белая сажа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально обоснован выбор кремнеземистого материала — белой сажи как носителя для изготовления медьсодержащего катализатора с химически закрепленным наноразмерным активным компонентом. С использованием физико-химических методов анализа получены данные о фазовом и элементном составах, удельной поверхности, размерах кристаллитов, характере взаимодействия на молекулярном уровне прекурсора активного компонента с носителем из SiO₂ разного происхождения, а также о термической устойчивости образцов катализаторов.

Установлен факт химического связывания прекурсора активного компонента в виде основного карбоната меди с носителем из SiO₂ в виде белой сажи с внедрением его в структуру носителя. Наблюдаемый эффект химического закре-

Библиографический список

1. Пат. 2241540 Российская Федерация. Способ приготовления катализатора для конверсии оксида углерода / Андросов П. Д., Голосман Е. З., Нечуговский А. И. — № 2003102481/04 ; заявл. 29.01.2003 ; опубл. 10.12.2004, Бюл. № 34.

2. **Комова, З. В.** Бессточная технология получения медьсодержащих катализаторов / *З. В. Комова, И. П. Зрелова, А. Я. Вейнбендер* [и др.] // Катализ в промышленности. — 2007. — № 5. — С. 43–50.

3. Пат. 2353425 Российская Федерация. В01J23/72 (2006.01). Способ приготовления катализатора для дегидрирования циклогексанола в циклогексанон / Комова З. В., Шашков А. Ю., Данилова Л. Г., Вейнбендер А. Я., Сурба А. К., Патутин Д. А. — № 2008103230/04 ; заявл. 01.02.2008 ; опубл. 27.04.2009.

4. *Vanchurin, V. I.* Characterization and esting of coppercontaining catalysts in dehydrogenation of cyclohexanol into cyclohexanone / *V. I. Vanchurin, O. I. Karachenko, A. Yu. Petrov* [et al.] // Catalysis in Industry. — 2019. — Vol. 11, \mathbb{N} 1. — P. 74–79.

5. **Щанкина, В. Г.** Исследование фазового состава Сисодержащего катализатора в процессах очистки метанолсодержащей водной фракции и конверсии СО / *В. И. Шаркина, Е. А. Боевская, Т. И. Мельников* [и др.] // Вестник МИТХТ. Химия и технология неорганических материалов. — 2013. — Т. 8, № 2. — С. 79–85. пления объяснен способностью матричного SiO₂ к функционализации в условиях применения аммиачно-карбонатной технологии.

На примере реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон показано, что при иммобилизации активного компонента на белой саже термическая стабильность медьсодержащего катализатора возрастает до 28 % по сравнению с катализатором на пирогенном кремнеземе (аэросиле) и на 11 % по сравнению с промышленным образцом катализатора К-СО.

6. **Soumini, Ch.** Copper oxide modified SBA-15 for the selective vapour phase dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone / *Ch. Soumini, S. Sugunan, S. Haridas //* J. Porous Mater. — 2018. — \mathbb{N} 26. — P. 631–640.

7. **Nagaiah**, **P**. Product selectivity as a function of ZrO_2 phase in Cu/ZrO_2 catalysts in the conversion of cyclohexanol / *P. Nagaiah*, *Ch. V. Pramod*, *M. V. Rao*, *B. D. Raju* // Catalysis Letters. — 2018. — N $_{2}$ 10. — P. 3042-3050.

8. *Драго, Р.* Физические методы в неорганической химии / *Р. Драго*; пер. с англ. М. Е. Дяткиной. — М. : Мир, 1987. — 464 с.

9. **Коробочкин, В. В.** Фазовый состав наноразмерных продуктов неравновесного электрохимического окисления меди и алюминия / В. В. Коробочкин, Н. В. Усольцева, М. А. Балмашнов // Изв. Томского политехн. ун-та. — 2012. — Т. 321, № 3. — С. 59–62.

10. Лыгин, В. И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов / В. И. Лыгин // Рос. хим. журнал. — 2002. — Т. XLVI, № 3. — С. 12–18.

> Получено 29.01.22 © В. И. Ванчурин, А. В. Беляков, О. Ю. Сальникова, А. Ю. Петров, 2022 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



- МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛМАЗОВ И НОВЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА;
- УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИТЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ;
- НОВЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ ПРИ СОЗДАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ, ПРИМЕНЕНИЕ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ;
- СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ, В ТОМ ЧИСЛЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ, МАТЕРИАЛОВ;
- МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

www.ruscarbon.org/