

УДК 541.128.13:541.183.5:543.5

## Применение физико-химических методов в исследовании катализаторов нефтепереработки и углеродных материалов

В. А. Дроздов

*ВЛАДИМИР АНИСИМОВИЧ ДРОЗДОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией аналитических и физико-химических методов исследования Института проблем переработки углеводородов СО РАН, руководитель Омского регионального ЦКП СО РАН. Область научных интересов: исследование текстуры и свойств адсорбентов и катализаторов, физикохимия поверхности дисперсных систем, аналитическое оборудование.*

644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-22-16, факс (3812)64-61-56, E-mail drozdov@ihcp1.oscsbras.ru

### Введение

В связи с возросшим уровнем организации современных катализаторов как функциональных систем с определенным набором свойств, оптимальных к эксплуатационным условиям, для получения наиболее полной и адекватной информации об их составе, структуре, физикохимии поверхности, пространственном строении и свойствах существенно повышаются требования к методам исследования этих объектов. Исключительно важную роль приобретают методы исследования *in situ* работающего катализатора [1].

Любой метод исследования катализаторов и других функциональных материалов, направленный на установление взаимосвязи «строение—свойство», обычно использует различные модели, которые, естественно, упрощают строение реальных тел. Получаемые путем экспериментальных измерений, численных расчетов и моделирования характеристики исследуемой системы не соответствуют точно истинным свойствам исследуемого объекта. Поэтому развитие методов исследования каталитических систем должно быть направлено не только на повышение прецизионности приборных измерений, но требует и развития теоретических представлений о строении дисперсных, пористых твердых тел.

Для эффективного решения аналитической или исследовательской задачи, кроме выбора принципа и метода анализа, крайне важно правильно применить методику анализа, в том числе использование внешних эталонов или стандартов. В области исследования гетерогенных катализаторов широкое распространение получили стандартные и модельные образцы [2, 3], которые позволяют, с одной стороны, калибровать научное оборудование различного типа, а с другой — дают возможность сопоставлять результаты исследования катализаторов в разных лабораториях и координировать новые исследования. Широко известны европейские стандартные катализаторы: EUROPT-1, EUROPT-3 и EUROPT-4, EURONI-1, EUROT-1, EUROCOMO [3]. В российской практике используются модельные нанесенные металлические катализаторы:

InCatPt-1 (3,1%Pt/SiO<sub>2</sub>), InCatPt-2 (2,6%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и InCatPt-3 (0,3%Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [3—5] (разработки Омского филиала Института катализа СО РАН, в настоящее время Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, при участии Института катализа СО РАН и Института органической химии РАН).

Созданный по постановлению Президиума СО РАН на приборной базе институтов Омского научного центра СО РАН и прежде всего ИППУ СО РАН региональный центр коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН) достаточно быстро приобрел статус открытой региональной лаборатории, где сконцентрировано уникальное научное оборудование и интеллектуальные ресурсы [6]. Это позволило не только повысить уровень проводимых в ИППУ СО РАН исследований новых катализаторов нефтепереработки и углеродных материалов, но и расширить круг исследований за счет дополнительного применения методов синхронного термического анализа, комплекса температурно-программируемых методов восстановления, окисления, термодесорбции, поверхностной реакции, а также методов УФ- и ИК-фурье-спектроскопии диффузного отражения для изучения поверхности твердых катализаторов и функциональных групп модифицированных углеродных материалов [7].

В данной статье приведены некоторые результаты применения в ИППУ СО РАН инструментальных методов в исследовании катализаторов нефтепереработки и углеродных материалов, позволившие не только охарактеризовать исследуемые объекты на разных стадиях приготовления, но и установить ряд физико-химических закономерностей формирования их строения, что дает возможность существенно усовершенствовать их функциональные свойства.

### Изучение пористой структуры катализаторов крекинга

В настоящее время в России существует серия микросферических цеолитсодержащих катализаторов крекинга нового поколения (марки КМЦ и Люкс), разработанная совместно ИППУ СО РАН и ОАО

«Сибнефть-ОНПЗ» [8]. При разработке данных катализаторов с применением комплекса физико-химических методов исследования были систематически изучены свойства индивидуальных компонентов катализаторов (модифицированный и ультрастабильный цеолит типа Y, Na-, Ca-формы монтмориллонита, аморфный алюмосиликат, переосажденный гидроксид алюминия и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  на его основе), а также модельные двухфазные композиции (типа монтмориллонит-оксид Al, цеолит-монтмориллонит) и трехфазные (типа цеолит-монтмориллонит-оксид Al, цеолит-алюмосиликат-оксид Al).

Элементный состав (Al, Si, щелочные и щелочно-земельные металлы, редкоземельные элементы и ряд примесей) был определен методами атомной абсорбции (спектрометр AA-6300, фирма «Shimadzu») и рентгенофлуоресцентной спектроскопии (спектрометры OPTIM'X ARL, «Thermo Techno» и VRA-30, «Zeiss»). Данные о фазовом составе образцов и степени кристалличности цеолитов получали на порошковых дифрактометрах ДРОН-3 и HZG-4/4-A ( $\text{CuK}\alpha$ -монохроматизованное излучение с  $\beta$ -дискриминацией). Определение и расчет параметра кристаллической решетки и модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) модифицированных и ультрастабильных Y-цеолитов проводили по методике рентгеновской съемки с внешним стандартом. Размеры частиц микросферических промышленных катализаторов и модельных образцов измеряли методом лазерной дифракции по стандартной методике в области 1000–0,1 мкм (анализатор SALD-2101, «Shimadzu»). Морфологию частиц Y(P3Э)-цеолита в матрице определяли методом сканирующей микроскопии (прибор BS-350, «Tesla»). Текстуры характеристики катализаторов и модельных систем изучались методами адсорбции  $\text{N}_2$  при 77K (прибор ASAP-2020M, «Micromeritics») и  $\text{CO}_2$  при 273 K (прибор Sorptomatic-1900, «Carlo Erba») и ртутной порометрии (порометр Porosimeter-2000, «Carlo Erba»).

Систематическое исследование пористой структуры двухфазной композиции типа монтмориллонит-оксид алюминия методами адсорбционной и ртутной порометрии с привлечением элементов теории перколяции позволяет прогнозировать текстурно-прочностные свойства материалов на ее основе [9]. В рамках этого подхода были определены количественные соотношения глина/оксид алюминия для промышленных катализаторов КМЦ-96 и КМЦ-97, учет которых обеспечивает формирование оптимальных текстурно-прочностных свойств этих катализаторов [10].

Исследование с помощью указанных выше методов пористой структуры и удельной поверхности трех промышленных катализаторов КМЦ-96, КМЦ-97 и «Люкс» показывает, что катализаторы имеют достаточно высокую пористость (60–68%) при выраженном трехмодальном распределении пор (микро : мезо : макро). Установлено, что соотношение микро- и мезопор существенно определяется особенностями строения основных компонентов катализаторов и в меньшей мере степенью их взаимодействия. Так, микропоры формирует цеолит [11]. Их объем зависит не только от содержания, но и от типа цеолита (P3ЭY, P3ЭNY, ультрастабильный Y) и степени его кристалличности [12]. Наиболее узкие мезопоры (30–60 Å) формирует аморфный алюмосиликат, а область более

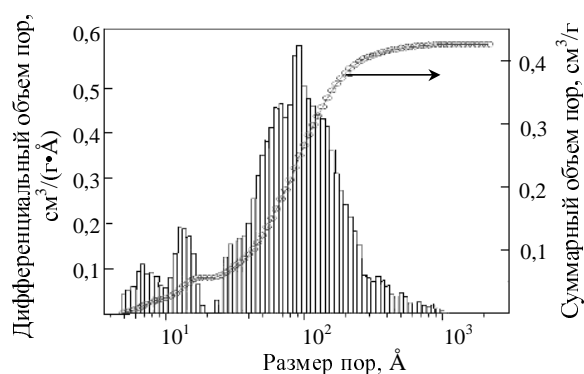


Рис. 1. Распределение пор по размерам в катализаторе крекинга серии «Люкс»

крупных мезопор (80–300 Å) связана с образованием композиции оксид алюминия-монтмориллонит различного состава. На рис. 1 приведена кривая распределения объема микро- и мезопор по размерам для катализатора серии «Люкс», рассчитанная методом нелокальной теории функционала плотности по адсорбционным данным [13]. Явно выделяется область микропор с максимумами в интервале размеров при 6–8 Å и 12–14 Å, что достаточно удовлетворительно соответствует средним размерам каналов (7,4 Å) и полостей (11,8 Å) в цеолитах типа Y. Отчетливо выражена и область мезопор для данного катализатора в интервале размеров 30–300 Å, соответствующая удельному объему пор ~ 0,40 см<sup>3</sup>/г.

Так как катализаторы крекинга серии КМЦ и «Люкс» предназначены для переработки тяжелого и смешанного углеводородного сырья, то для эффективной работоспособности этих катализаторов необходимым является наличие значительного объема транспортных макропор ( $V_{\text{макро}} > 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с размерами более 800 Å ( $D_{\text{макро}} > 10d_{\text{молек}}$ ). Эта область сформирована не пористостью отдельных компонентов (глина, оксид алюминия), а за счет пор композиции  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -монтмориллонит с неаддитивно образованной макроструктурой [10].

В [10, 14–16] дополнительно рассмотрены вопросы стабильности текстуры данных катализаторов в условиях их эксплуатации. Показано, что под воздействием реакционной среды и условий регенерации пористая структура катализаторов изменяется прежде всего в результате спекания наименее термостабильного компонента матрицы — аморфного алюмосиликата, который, однако, необходим для повышения общей активности катализатора для переработки тяжелого углеводородного сырья. При этом несущественное изменение в работающих катализаторах области макропор, формируемой композицией оксид алюминия-монтмориллонит, указывает на ее фазовую устойчивость в реакционной и регенерационной воздушно-паровой средах.

На основе полученных данных можно сформулировать основные требования к пористой структуре катализаторов крекинга. Так, катализаторы переработки вакуумного газойля с продуктами вторичного происхождения должны обладать высокой активностью и,

соответственно, иметь высокие показатели удельной поверхности и пористости матрицы. Для переработки гидроочищенного вакуумного газойля требуется высокая цеолитная активность, т.е. большой суммарный удельный объем микропор при умеренной активности матрицы, имеющей средние величины удельной поверхности и пористости. По нашему мнению, формирование именно трехмодальной пористой структуры с заданным соотношением микро:мезо:макропор является для катализаторов крекинга необходимым условием обеспечения их высокой активности, стабильности и прочности.

#### **Применение адсорбционных методов для изучения эффекта блокировки каналов цеолита в каталитической системе платина/цеолит**

Катализаторы системы платина/цеолит L (типа KL, KBaL) применяются в процессах изомеризации и ароматизации легких парафинов [17–19]. Активность и селективность катализаторов данного типа в значительной степени определяются дисперсностью платины и распределением ее частиц внутри каналов и на наружной поверхности кристаллов цеолита.

Для установления влияния эффекта локализации металла в цеолитах с точки зрения изменения их каталитических свойств в ИППУ СО РАН была изучена серия катализаторов Pt/KBaL и Pt/морденит с применением двух адсорбционных методов: низкотемпературной физической адсорбции пробных молекул ( $N_2$  и  $H_2$ ) и хемосорбционного метода  $O_2$ - $H_2$ -титрования [20].

Анализ адсорбционных изотерм при 77 К азота и водорода сравнительным методом [21, 22] и с применением основного уравнения метода теории объемного заполнения микропор [23] показал существенное уменьшение микропористости (объема внутрикристаллического пространства цеолита) исследуемых образцов с увеличением концентрации платины, введенной методом ионного обмена (0,6–2,3% масс. Pt). Важно подчеркнуть, что степень снижения объема микропор (или адсорбционной емкости), определенная по величине адсорбции азота, гораздо больше, чем в случае адсорбции водорода. Так как условия синтеза платиносодержащих образцов не могут вызывать резкого снижения микропористости цеолита, то наблюдаемый результат был объяснен эффектом блокировки цеолитных каналов платиной. Непересекающиеся каналы цеолита L имеют одномерную структуру, их размер составляет около 7,1 Å [24], следовательно, даже достаточно малые кластеры платины, локализованные внутри канала («внутренняя» платина), могут не допустить проникновение как более крупных молекул  $N_2$  (кинетический диаметр молекулы 3,64 Å [24]), так и более мелких молекул  $H_2$  (кинетический диаметр молекулы 2,89 Å [24]) в микропоры. Это создает эффект «полной» блокировки внутрикристаллического пространства цеолита L. «Частичная» блокировка кластерами платины пространства цеолита L реализуется как промежуточный вариант: молекула-зонд водорода проникает в микропоры, а молекула-зонд азота нет.

Дополнительное применение метода  $O_2$ - $H_2$ -титрования по разработанной в [25] позволило оценить долю «внутренней» и «внешней» платины в образцах Pt/KBaL, определить среднюю дисперсность платиновых частиц. Обнаруженная высокая доля «внешней»

платины (91% при содержании платины в образце 0,59% масс.) обусловлена тем, что в процессе приготовления катализатора методом сорбции из растворов катионы  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  (предшественник активного компонента) в первую очередь обмениваются на ионы  $K^+$ , находящиеся на внешней поверхности кристаллитов цеолита, и только при исчерпании ее обменной емкости происходит проникновение  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  в глубь кристаллического пространства. Действительно, при увеличении содержания платины в цеолите до 2,30% (масс.) доля металла на наружной поверхности кристаллитов уменьшается при соответствующем росте доли платины внутри каналов цеолита. При этом возрастает наблюдаемая средняя дисперсность частиц платины в образцах. Это связано с тем, что платина внутри каналов цеолита представлена более мелкими кластерами, чем частицы Pt на внешней поверхности цеолита, что подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии.

Аналогичное исследование образцов Pt/CaH-морденит показало отсутствие блокировки каналов цеолита при тех же условиях нанесения и содержания платины. Отсутствие блокировки микропор морденита объясняется тем, что в отличие от системы каналов цеолита L, заблокировать внутрикристаллическое пространство морденита сложнее из-за наличия в структуре морденита двумерных каналов с эллиптическим сечением 6,7×7,0 Å, связанных малыми каналами размерами 2,9×5,7 Å [24]. Чтобы в такой системе произошла блокировка, необходимо, вероятно, в первую очередь заблокировать кластерами «внутренней» платины узкие каналы, обращая двумерно-связанные каналы морденита в систему одномерных параллельных каналов с последующей их блокировкой. Однако при этом потребуется существенно большее содержание платины в образце.

Блокировка микропористости цеолитов с трехмерно-связанной системой пор (типа Y, X, ZSM и др.) наносимой платиной в процессе приготовления катализатора [18] или отлагаемой в ходе катализируемой реакции коксом [26] практически отсутствует. Действительно, в трехмерной модели взаимосвязанных пор эффект блокировки возможен только при одновременном образовании «пробок» в большом числе «горл», причем отсутствие всего одной из «пробок» приведет к разблокировке только незаполненного пористого пространства.

Таким образом, результаты проведенных адсорбционно-структурных исследований системы платина/цеолит KBaL указывают на преобладающее влияние «внутренней» платины на эффект блокировки микропор цеолита. Это позволяет объяснить ряд каталитических свойств катализаторов Pt/KBaL, связанных с изменением количества «внутренней» платины, например, снижение селективности катализаторов в реакции ароматизации *n*-гексана с увеличением степени блокировки внутрикристаллического пространства цеолита.

#### **Изучение структуры и распределения частиц по размерам в Ca(Na)-формах монтмориллонита, активированных методом ионного обмена**

Исходные Ca(Na)-формы монтмориллонита, используемые в качестве матрицы катализаторов кре-

кинга, обычно подвергают кислотному активированию или ионному обмену с целью модифицирования поверхности этих алюмосиликатов и удаления отравляющих процесс крекинга катионов щелочных и щелочноземельных металлов [27]. При этом важно знать и контролировать возможные изменения в монтмориллонитах структуры, пористости, удельной поверхности, а главное, распределения частиц по размерам.

Проведены структурные и текстурные исследования глинистых минералов на основе Са-, Na-форм монтмориллонита Таганского происхождения (Казахстан), активированных методом ионного обмена солями  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Степень протекания ионного обмена и химический состав исходных и активированных образцов анализировали атомно-абсорбционным методом на спектрометре AA-6300, фирмы «Shimadzu». Фазовый состав и межплоскостное расстояние ( $d_{001}$ ) определяли на дифрактометре HZG-4/4-A. Пористость и удельную поверхность  $S_{\text{БЭТ}}$  образцов контролировали на автоматическом сорбтометре Sorptomatic-1900 фирмы «Carlo Erba». Исследования распределения частиц по размерам проводили на лазерном анализаторе SALD-2101, «Shimadzu» (твердотельный лазер с  $\lambda = 680$  нм) по стандартной методике измерения светорассеяния суспензий монтмориллонитов.

Установлено, что активирование суспензий Са, (Na)-форм монтмориллонита методом ионного обмена на  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  приводит к значительному диспергированию исходных частиц глины (рис. 2).

При этом диспергирование протекает до определенного предела (1–3 мкм, независимо от размеров исходных частиц (6–9 мкм для Na-монтмориллонита и 13–16 мкм для Са-монтмориллонита) и концентраций солей в активирующих растворах. Кривые распределения частиц по размерам являются полимодальными, что указывает на неоднородность фракционного состава как исходных, так и активированных глин. Удельная поверхность активированных образцов несколько возрастает. Так, для исходного Са-монтмориллонита (температура прокаливания 500 °С, 3 ч)  $S_{\text{БЭТ}} = 65 \pm 3$  м<sup>2</sup>/г, а активированного ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Al}^{3+}$   $S_{\text{БЭТ}}$  равна  $94 \pm 4$  и  $78 \pm 3$  м<sup>2</sup>/г, соответственно. Аналогично для исходного Na-монтмориллонита  $S_{\text{БЭТ}} = 76 \pm 3$  м<sup>2</sup>/г, а для активированного ионами  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  соответственно  $105 \pm 5$  и  $83 \pm 3$  м<sup>2</sup>/г. В целом можно отметить, что нитрат аммония как активирующий реагент оказывает более значительное влияние на увеличение удельной поверхности исследуемых глин при прокаливании, чем нитрат алюминия, по-видимому, из-за большей летучести соединений аммония.

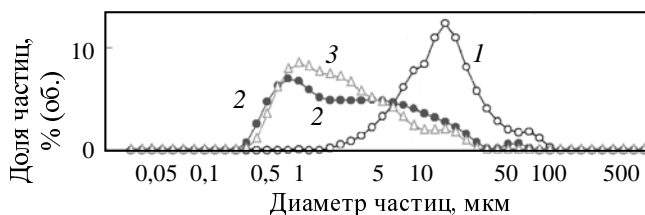


Рис. 2. Кривые распределения частиц по размерам в Са-монтмориллоните:

1 — исходная суспензия монтмориллонита; 2 — суспензия, активированная  $\text{NH}_4^+$ ; 3 — суспензия, активированная  $\text{Al}^{3+}$

Структура активированных форм монтмориллонита не изменяется по сравнению с исходной. Так, в результате прокаливания образца исходного Са-монтмориллонита (500 °С, 3 ч) межплоскостное расстояние  $d_{001}$  уменьшается от  $14,8 \pm 0,1$  Å до  $9,7 \pm 0,1$  Å, а для активированного образца — от  $14,4 \pm 0,4$  Å до  $9,8 \pm 0,2$  Å.

Можно считать, что обмен ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на ионы  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Al}^{3+}$  позволяет направленно проводить химическое активирование монтмориллонитов без изменения их структуры и пористости, как в случае кислотной активации. Важно, что при этом происходит дополнительное диспергирование исходных бентонитовых глин до размеров частиц 1–3 мкм, т. е. формируются однородно-дисперсные суспензии. Это благоприятно сказывается на прочностных свойствах, достигаемых при последующем смещении основных компонентов катализаторов крекинга. Метод ионного обмена межслоевых катионов монтмориллонитов олигомерными гидроксокационами, образующимися при медленном гидролизе солей ряда металлов (Al, Ti, Zr, Cr, Fe, Ce и др.), позволяет синтезировать новый класс пористых материалов — так называемых столбчатых (интеркалированных или PILC) глин [28–31]. Эти материалы рассматриваются как перспективные компоненты катализаторов ряда нефтехимических процессов, в частности, крекинга, алкилирования, изомеризации [31, 32]. В ИППУ СО РАН было проведено систематическое изучение структурных свойств модельных систем Al- и Zr-монтмориллонит, формируемых в различных условиях синтеза и термической обработки [33–35].

Синтез Al-PILC осуществляли в контролируемых условиях с анализом методом ЯМР состава интеркалирующего раствора. Условия старения раствора и соотношения  $\text{OH}^-/\text{Al}^{3+}$  выбирались таким образом, чтобы в растворе присутствовал в основном катион  $\text{Al}_{13}^{+7}$  (катион Кеггина). Применялся природный Na-монтмориллонит, диспергированный до размера частиц менее 2 мкм и прошедший гидратацию в течение нескольких суток. Содержание введенного оксида алюминия при интеркаливании варьировали от 8 до 13% (масс.).

При синтезе Zr-PILC в качестве исходных интеркалирующих растворов использовали выдержанные при повышенной температуре растворы оксохлорида циркония и ацетата циркония. Содержание  $\text{ZrO}_2$  в образцах модифицированных глин составляло от 20 до 23% (масс.).

Комплексное исследование пористой структуры образцов проводили методами адсорбционно-капиллярной и ртутной порометрии.

Установлено, что основные характеристики микро-структуры интеркалированных образцов (Al-монтмориллонит) не изменяются при температурах прокаливания до 550 °С. При более высоких температурах вплоть до 750 °С они изменяются, но в незначительной степени, причем мезо- и макроструктура прокаленных образцов Al-монтмориллонита практически не изменяется. Таким образом, можно заключить о повышенной термостабильности пористой структуры образцов Al-PILC [36]. В отношении образцов Zr-PILC установлено значительное влияние на их структурные характеристики предшественников интеркали-

рующего раствора при прочих равных условиях синтеза, что было показано и в работе [37].

Образцы интеркалированных оксидами алюминия и циркония монтмориллонитов используются как носители для катализаторов селективного восстановления оксидов азота  $\text{NO}_x$  углеводородами в избытке кислорода [38], а также как слоистые матрицы, перспективные для получения методом темплатного синтеза углеродных материалов с огромной удельной поверхностью (выше  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ), применяемых в системах хранения («аккумуляторах») водорода.

#### Химическое закрепление активного компонента на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при синтезе Pt-содержащих катализаторов

В зависимости от прочности связи предшественника активного компонента катализатора с носителем нанесенные катализаторы делятся на сорбционные — системы, в которых осуществляется сильное взаимодействие «поверхностное соединение предшественника—носитель», и пропиточные, в которых взаимодействие «нанесенная фаза предшественника—носитель», пренебрежимо мало [39, 40]. Принадлежность к тому или иному типу систем предопределяет набор приемов, с помощью которых на разных этапах синтеза катализатора можно управлять его структурой и свойствами.

В алюмоплатиновых катализаторах с низким содержанием платины природа взаимодействия носителя (обычно это  $\gamma$ -оксид алюминия) с поверхностным комплексом платины определяется реакционной способностью наносимого соединения, и на последующих стадиях сушки и термообработки лигандное окружение металла может оказывать существенное влияние на электронное состояние, структуру и дисперсность формирующихся активных частиц платины [41].

В ИППУ СО РАН был использован новый подход к формированию активного центра алюмоплатинового катализатора посредством синтеза предшественника непосредственно на поверхности носителя [42, 43]. Метод реализуется путем гидролиза в условиях гидротермальной обработки сорбированных на поверхности носителя хлоридных комплексов платины с образованием поверхностных гидрокомплексов различного состава и структуры.

Методами дифференциального термического анализа в сочетании с масс-спектрометрией (прибор STA-449C, «Netzsch») и термопрограммируемого восстановления (прибор AutoChem-2920, «Micromeritics») изучены процессы терморазложения и неизотермического восстановления нанесенных комплексов платины  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  и  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ , полученных традиционной сорбцией из соответствующих растворов, и закрепленных комплексов смешанного состава типа  $[\text{PtCl}_x(\text{OH})_y]^{2-}$  (при  $x + y = 6$ ), синтезированных методом «поверхностного» гидролиза предшественника активного компонента.

Основными задачами исследования было выявление общих закономерностей процесса разложения закрепленных комплексов, их дискриминации по прочности взаимодействия с носителем и влияния условий термообработки на формирование дисперсных частиц закрепленной платины.

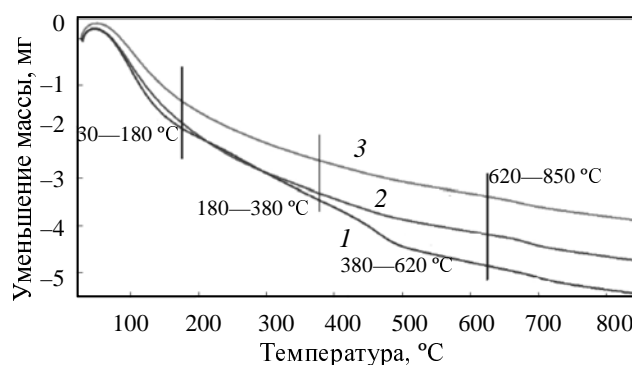


Рис. 3. ТГ-ДТГ-кривые терморазложения хлоридных комплексов Pt(IV), нанесенных на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Условия гидротермальной обработки: 1 —  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 ч; 2 —  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , 3 ч. Кривая 3 — сорбция  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  без термообработки

На рис. 3 приведены данные термогравиметрического анализа сорбированного хлоридного комплекса Pt(IV) и синтезированных на поверхности оксида алюминия при различных условиях гидротермальной обработки смешанных гидроксохлоридных комплексов Pt(IV). По наблюдаемым скоростям основных стадий процесса выявлено существование четырех основных температурных областей разложения поверхностных комплексов. Анализ полученных данных для областей температур  $30\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $180\text{--}380 \text{ }^\circ\text{C}$  затрудняется из-за побочного процесса дегидратации носителя, маскирующего особенности основных процессов разложения комплексов. В интервале  $380\text{--}620 \text{ }^\circ\text{C}$  существенно изменяется характер разложения образца, подвергнутого термическому гидролизу в жестких условиях ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , 6 ч). При этом в области температур  $440\text{--}480 \text{ }^\circ\text{C}$  отчетливо наблюдается ступенчатое снижение массы образца. Можно полагать, что в этой области разлагаются поверхностные комплексы платины, получаемые в условиях более высокотемпературного и длительного гидротермального синтеза. С учетом данных УФ-спектроскопии, диффузного отражения и метода EXAFS [42, 43] эти комплексы можно отнести к хлорсодержащим полигидроксоструктурам Pt(IV) с высоким координационным числом по кислороду и пониженным координационным числом по хлору. Эти комплексы отсутствуют в образцах, прошедших стадии гидротермального синтеза при температурах не более  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . Таким образом, сопоставляя результаты исследования данных каталитических систем с помощью комплекса физических методов, можно заключить, что в сравнении с хлоридными комплексами Pt(IV) гидрокомплексы платины смешанного состава сильнее взаимодействуют с носителем, образуя при закреплении высокодисперсные структуры, которые при терморазложении на воздухе или в инертной среде более устойчивы.

Нанесенные и синтезированные на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  комплексы Pt(IV) различного состава и структуры были изучены также методом термопрограммируемого восстановления. Данный метод широко распространен при изучении нанесенных катализаторов,

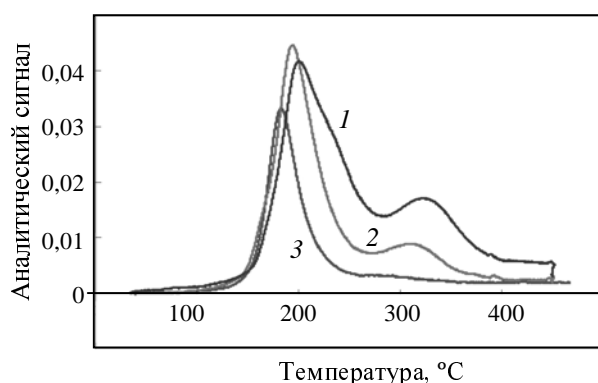


Рис. 4. Кривые термопрограммируемого восстановления закрепленных на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  комплексов платины.

Условия гидротермальной обработки: 1 — 150 °С, 6 ч; 2 — 120 °С, 6 ч. Кривая 3 — образец  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]/\text{Al}_2\text{O}_3$  без термообработки

в частности алюмоплатиновых композиций [44], так как позволяет оценивать эффект взаимодействия «активный компонент—носитель». Изменение температурных областей и максимумов восстановления нанесенных комплексов связывают прежде всего с изменением их состава или структуры, а направленный сдвиг максимума пиков восстановления в область более высоких температур свидетельствует об усилении взаимодействия нанесенного комплекса с носителем.

На рис. 4 приведены кривые термопрограммируемого восстановления образцов, содержащих сорбированный из раствора  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  хлоридный комплекс платины(IV), и комплексов, получаемых на последовательных стадиях гидротермальной обработки. Восстановление сорбированного образца, содержащего комплекс  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , характеризуется одним симметричным пиком в области 140—250 °С (кривая 3). Возможно, это отражает факт высокой однородности сорбированных хлоридных комплексов Pt(IV) как по составу, так и, соответственно, по силе связывания с носителем. Вид кривых для образцов, полученных путем «поверхностного» синтеза в условиях гидротермальной обработки, существенно отличен. Во-первых, важно отметить более сложный характер кривых и появление уже двух пиков в областях 140—250 °С и 280—400 °С. Эти пики имеют неоднородную и широкую форму, проявляются плечи. Во-вторых, наблюдается закономерное смещение пиков, соответствующих максимуму восстановления, в область более высоких температур на 20—40 °С. В-третьих, изменяется соотношение площадей полученных пиков (т.е. количество водорода, пошедшего на восстановление) в сторону увеличения более высокотемпературного пика. Таким образом, методом термопрограммируемого восстановления показано, что стадии гидротермальной обработки существенно увеличивают долю прочносвязанных с носителем комплексов платины. Полученные данные согласуются с результатами термического анализа.

Дисперсность металлической Pt в исследованных алюмоплатиновых катализаторах после активирующей

стадии окислительной обработки различна и составляет для исходного образца из хлоридного предшественника активного компонента 90%, а для образцов, прошедших термический гидролиз при 120 и 150 °С, соответственно 85 и 73%.

Таким образом, формируя на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  комплекс-предшественник активной платины с регулируемой прочностью связи, можно целенаправленно получать в ходе термообработки различные состояния активного компонента, различающиеся по каталитическому действию в реакциях превращения углеводов [43].

#### Изучение микро- и мезопористых углеродных материалов, используемых в процессах катализа, адсорбции и разделения

Структурные и морфологические характеристики нанесенных металлов во многом определяются состоянием поверхности и текстурой углеродной подложки [45].

В работе [46] на основании результатов электронно-микроскопического исследования и адсорбционных измерений пористого углеродного волокна и нанесенного палладиевого катализатора показано, что наличие развитой удельной поверхности (~1000 м<sup>2</sup>/г) и пористой структуры носителя (суммарный объем пор 0,5—0,6 см<sup>3</sup>/г, включая удельный объем микропор ~0,40 см<sup>3</sup>/г) обеспечивает равномерное нанесение палладия с размерами частиц 40—50 Å.

Формирование частиц металла с преимущественным размером 10—20 Å достигается для палладиевых катализаторов, полученных нанесением палладия из растворов  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$  на терморасширенные графиты [47, 48] и модифицированные антрациты [49]. Наиболее равномерное распределение частиц Pd достигалось на подложках из терморасширенного графита. При использовании антрацитов однородность распределения частиц палладия по размерам и форме в преобладающей степени зависела от способа модификации этих носителей — термического или химического. Соответственно, каталитическая активность исследуемых катализаторов (1% масс. Pd), например, в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена, варьировалась более чем в 20 раз в зависимости от способа формирования пор модифицированных антрацитов [46—49].

Физико-химические исследования ряда каталитических систем Pd/C с различной природой и строением углеродного носителя (волокнистый углерод [46], терморасширенные графиты [48], химически активированные антрациты [49]) явно показали, что структура и физико-химические свойства частиц нанесенного палладия существенным образом определяются природой и текстурными характеристиками углеродного носителя. Поэтому понимание особенностей текстуры пористого углеродного материала и нахождение способов ее целенаправленного регулирования являются действенным путем совершенствования катализаторов Pd/C и других аналогичных систем.

Как известно, традиционным сырьем для приготовления активных углей, имеющих развитую систему микропор, служат растительные материалы. Текстура таких материалов в преобладающей степени организована порами с размерами менее 20 Å и удельным объ-

## Характеристики микро- и мезопористой структуры сорбентов, полученных из скорлупы маньчжурского ореха.

Параметры структуры рассчитаны по изотермам адсорбции методами нелокальной теории функционала плотности (DFT) [54], теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [55], Брукхоффа—де Бура (BDB) [56], Доллимора—Хилла (DH) [57], Брунауэра—Эммета—Тейлора (БЭТ) [22], сравнительным  $t$ -методом [22]

Степень обгара, %	Удельный объем микропор, см <sup>3</sup> /г			Удельная поверхность микропор, м <sup>2</sup> /г		Ширина микропор, Å		Удельный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г			Диаметр мезопор, Å			Удельная поверхность мезопор, м <sup>2</sup> /г
	DFT	ТОЗМ	t-метод	DFT	ТОЗМ	DFT	ТОЗМ	DH	BDB	DFT	DH	BDB	DFT	
5,2	0,161	0,165	0,176	270	259	8,7	12,7	0,066	0,071	0,060	23	37	32	353 ± 10
13,5	0,287	0,246	0,259	493	513	11,4	9,6	0,065	0,069	0,070	24	35	22	563 ± 15
37,0	0,332	0,310	0,342	576	621	10,5	10,0	0,125	0,168	0,133	29	45	23	686 ± 19

емом пор от 0,2 до 1,0 см<sup>3</sup>/г, что позволяет эффективно использовать их для адсорбции газов. Формируя однородную пористую структуру связанных микропор молекулярных размеров (3–9 Å), можно получить углеродные молекулярные сита для процессов сепарации газов с высокой селективностью и скоростью разделения [50].

В Сибирском регионе в качестве сырья для производства таких сорбентов может быть использована скорлупа кедрового и маньчжурского орехов [51]. В работах [51–53] изучено влияние параметров термообработки на структуру и текстуру сорбентов, получаемых при карбонизации и активации скорлупы орехов. В табл. 1 представлены результаты адсорбционного исследования микро- и мезоструктуры образцов углеродного сорбента, полученных из скорлупы маньчжурского ореха при различной степени обгара (степени активации). Установлено, что сорбенты данного типа относятся к микропористым материалам. Увеличение времени активации образцов (степени обгара) приводит не только к росту удельного объема и поверхности микропор, но и к их большей однородности при среднем размере микропор 10 ± 1 Å [53]. Мезопоры в исследуемых сорбентах развиты слабо и в основном сосредоточены в интервале размеров 20–100 Å [53].

По данным ртутной порометрии (поромер Porosimeter-2000, фирма «Carlo Erba») макропористость в этих сорбентах выражена незначительно и составляет 0,04–0,06 см<sup>3</sup>/г в области размеров 500–1400 Å. В итоге суммарный удельный объем пор достигает 0,51 см<sup>3</sup>/г, что дает величину пористости ~50%. Для данных материалов истинная пикнометрическая плотность, определенная по гелию (автоматический пикнометр AssuPuc-1330, фирма «Micromeritics»),

равна 1,90 г/см<sup>3</sup>, кажущаяся плотность составляет около 1,0 г/см<sup>3</sup>, что приводит к оценке адсорбционной емкости данных образцов ~0,5 см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>. Отметим, что при таком высоком показателе адсорбционной емкости данные образцы тем не менее обладают высокой прочностью на раздавливание.

Перспективным материалом для получения неоднородно-пористых микро- и мезопористых сорбентов является гидролизный лигнин — многотоннажный отход лесохимической промышленности [52]. Структурные параметры и текстура активных углей на основе древесного сырья могут изменяться в широких пределах при варьировании параметров технологических режимов (скорость подъема температуры в инертной среде до стадии карбонизации, температура карбонизации, время выдержки и состав среды, особенно при активации) [54, 55]. В табл. 2 приведены параметры пористой структуры активированных образцов сорбента на основе гидролизного лигнина. Видно, что эти сорбенты имеют достаточно развитый объем как микро-, так и мезопор. Особенностью их строения является то, что в них реализуется узкое распределение микропор по размерам в области 7–11 Å, и это придает им достаточно высокую разделятельную способность смеси He—CH<sub>4</sub> [55]. Отметим, что ультрамикропористые сорбенты из кедровой скорлупы (размеры микропор 3–4 Å) достаточно эффективны для сепарации смеси O<sub>2</sub>—N<sub>2</sub> и очистки воздуха от CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O [52, 55].

В последние годы активно проводятся исследования по созданию систем хранения водорода, использующих нанопористые углеродные материалы, такие как углеродные волокна, нанотрубки, фуллерены и др. [56–58]. Имеющиеся сведения о способности угле-

Таблица 2

## Характеристики пористой структуры сорбентов, полученных из гидролизного лигнина.

Параметры структуры рассчитаны по изотермам адсорбции. Обозначения методов расчета см. в табл. 1

Степень обгара, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г		Удельный объем микропор, см <sup>3</sup> /г		Ширина микропор, Å		Удельный объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	
	БЭТ	DFT	ТОЗМ	DFT	ТОЗМ	DFT	DH	DFT
18	544	508	0,228	0,257	7,6	9,8	0,154	0,138
39	627	593	0,264	0,267	6,0	11,5	0,271	0,287
57	758	640	0,334	0,304	6,4	11,2	0,380	0,403

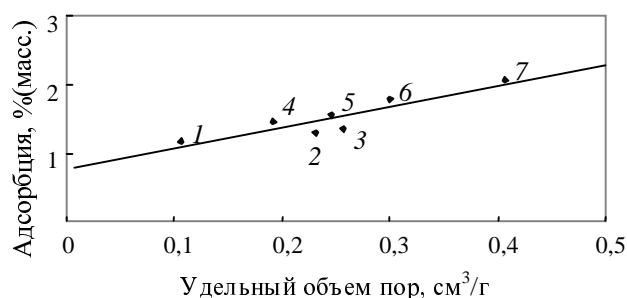


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции водорода (при 77 К и 1 атм) от объема ультрамикропор для углеродных сорбентов различного происхождения:

1 — волокно из поливинилхлорида; 2 — сорбент Т; 3 — сорбент «Norit»; 4 — сорбент из композиции поливинилхлорид-поливинилденхлорид (ПВХ-ПВДХ); 5 — углеродное волокно; 6 — сорбент из активированной композиции ПВХ-ПВДХ; 7 — активный уголь СКТ-6

родных материалов аккумулировать водород сильно противоречивы. По нашей оценке для достижения требуемых показателей водородной емкости (~6,5% масс.  $H_2$  для двигателя внутреннего сгорания [59]), такие углеродные материалы должны обладать высоко развитой поверхностью (более  $2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и системой микропор (удельный объем более  $1 \text{ см}^3/\text{г}$ ) с определяющим размером, равным  $2,0\text{--}2,5$  диаметра молекулы  $H_2$  (~6–8 Å). Естественно, что синтез таких систем требует новых подходов к совершенствованию технологий получения углеродных материалов.

В связи с этим отметим развиваемый в работах [60–63] метод получения углеродных сорбентов путем низкотемпературного дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров типа композиций поливинилхлорид-поливинилденхлорид. Синтезируемые таким путем материалы имеют сильно развитую пористую структуру, их удельная поверхность может достигать  $1700 \text{ м}^2/\text{г}$ , а суммарный удельный объем пор — до  $2,0 \text{ см}^3/\text{г}$ . По результатам КР-спектроскопии эти материалы представляют собой сильно разупорядоченный  $sp^2$ -углеродный материал [63].

Сопоставление результатов наших исследований пористой структуры и удельной поверхности углеродных материалов различного строения и природы приводит к заключению, что наиболее воспроизводимая корреляция «емкость по водороду—параметр текстуры» наблюдается для объема ультрамикропор (рис. 5). Этот вывод согласуется с результатами других работ [59, 64]. С учетом этой корреляции можно полагать, что создание углеродных материалов с большим удельным объемом микропор ( $1,5\text{--}2,0 \text{ см}^3/\text{г}$ ) при их высокой однородности в области размеров  $6\pm 1 \text{ Å}$  является перспективным путем получения эффективных сорбентов-аккумуляторов водорода. Химическое модифицирование таких углеродных материалов гетероатомами, например бором, должно дополнительно усиливать адсорбционное накопление водорода.

\* \* \*

Раздел статьи «Химическое закрепление активного компонента на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при синтезе Pt-содержащих катализаторов» выполнен при частичной поддержке РФФИ (грант № 06-03-32862).

Автор выражает благодарность сотрудникам лаборатории аналитических и физико-химических методов исследования ИППУ СО РАН Т.И. Гуляевой, к.х.н. М.В. Тренихину, Т.В. Киреевой, Н.В. Антоничевой, Г.Г. Савельевой, Н.Н. Войтенко, принимавших активное участие в проводимых исследованиях, а также сотрудникам института к.т.н. В.П. Доронину, д.х.н. Г.В. Плаксину, к.т.н. О.Н. Баклановой, к.х.н. М.Д. Смоликову, Т.П. Сорокиной и О.Б. Бельской за предоставление образцов, а также за плодотворные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Методы исследования катализаторов. Под ред. Дж. Томаса, Р. Лемберта. М.: Мир, 1983, 302 с.
2. Bond G.C., Vadrine J.C. Catal. Today, 1994, v. 20, № 1, p. 1–6.
3. Bond G.C. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Eds. G. Ertl, H. Kkozinger, J. Weitkamp. Germany: Wiley-VCH, 1997, v. 3, p. 1489–1503.
4. Фенелонов В.Б., Дроздов В.А., Оккель Л.Г., Гуляева Т.И., Антоничева Н.В., Слюдкина Н.С. Кинетика и катализ, 1997, т. 41, № 3, с. 462–467.
5. Drozdov V.A., Felonov V.B., Okkel L.G., Gulyaeva T.I. e. a. Appl. Catal. A: General, 1998, v. 172, № 1, p. 7–13.
6. Центры коллективного пользования Российской академии наук. М.: Наука, 2004, 193 с.
7. Дроздов В.А., Дулякин В.К., Лихолобов В.А. Тез. докл. 2-ой Всерос. конф. «Аналитические приборы», 27 июня–1 июля 2005, Санкт-Петербург, с. 73–74.
8. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дулякин В.К., Пармон В.Н., Горденко В.И., Храпов В.В. Катализ в промышленности, 2003, № 2, с. 37–48.
9. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дулякин В.К. Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 1, с. 129–138.
10. Дроздов В.А., Доронин В.П. Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС., М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000, № 11, с. 26–30.
11. Дроздов В.А., Доронин В.П. Тез. докл. 2-ой Всерос. конф. «Актуальные проблемы нефтехимии», 2005, Уфа, с. 93.
12. Чжу Д.П., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А. Тр. конф. «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» к 70-летию со дня рождения профессора Юрия Ивановича Ермакова, 15–17 июня 2005, Омск, с. 72–73.
13. Oliveir J.P. Carbon, 1998, v. 36, № 10, p. 1469–1472.
14. Дроздов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И. Матер. XVI Всерос. конф. по химическим реакторам, 17–20 июня 2003, Казань, с. 82–85.
15. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дроздов В.А. и др. Матер. XVI Всерос. конф. по химическим реакторам, 17–20 июня 2003, Казань, с. 86–90.
16. Drozdov V.A., Doronin V.P., Sorokina T.P., Gulyaeva T.I. 5-th European Congr. on Catalysis «EuropaCat-V», 2–7 September 2001, Limerick, Ireland, Abstracts, book 6, Symposium-13, 3P-24.
17. Inui T, Ishihara Y, Kamachi K, Matsuda H. In: Zeolites — Fact, Figures, Future, Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1989, p. 1183–1191.
18. Gallezot P., Alarson-Diaz A., Delmon J.-A., Renouprez A.J., Imelik B. J. Catal., 1975, v. 39, p. 334–349.
19. Law D.V., Tamm P.W., Detz C.M. Energy Progress, 1987, v. 7, № 4, p. 215–222.
20. Drozdov V.A., Doronin V.P., Sorokina T.P., Smolikov M.D., Kireeva T.V. Abstracts (Part I) Russian-Korean Seminar on Catalysis, N-sk, 1995, p. 67–68.
21. Заграфская Р.Б., Карнаухова А.П., Фенелонов В.Б. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 3, с. 730–737.
22. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984, 310 с.



23. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: изд. ВАХЗ, 1972, 126 с.
24. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 782 с.
25. Белый А.С., Смоликов М.Д., Фенелонов В.Б. и др. Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 703–708.
26. Okkel L.G., Gavrilov V.Yu., Fenelonov V.B., Echevskii G.V. React. Kinet. Catal. Lett., 1986, v. 30, № 2, p. 269–274.
27. Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов и адсорбентов из бентонитов. Алма-Ата: Наука, 1986, 168 с.
28. Ohtsuka K. Chem. Mater., 1997, v. 9, p. 2039–2050.
29. Fenelonov V. B., Derevyankin A. Yu., Sadykov V.A. Microporous and Mesoporous Materials, 2001, v. 47, p. 359–368.
30. Maes N., Heylen I., Cool P., Bock M. De, Vanhoof C., Vansant E.F. J. Porous Materials, 1996, v. 3, № 1, p. 47–59.
31. Clearfield A. In: Advanced Catalysts and Nanostructured Materials. Modern Synthetic Methods. Ed. W.R. Moser. San Diego: Academic Press, 1996, p. 345–394.
32. Mokaya R., Jones W. J. Catal., 1995, v. 153, p. 76–85.
33. Доронин В.П., Дроздов В.А., Сорокина Т.П. и др. Тез. докл. семинара памяти профессора Ю.И. Ермакова «Новые подходы к целенаправленному синтезу и изучению каталитических систем», 6–8 июня 2000, Новосибирск, с. 77.
34. Черкашин Г.Ю., Бубнов А.В., Дроздов В.А. Там же, с. 108.
35. Доронин В.П., Дроздов В.А., Сорокина Т.П. и др. Тез. докл. IV Рос. конф. с участием стран СНГ «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 29 августа–1 сентября, 2000, Стерлитамак, с. 115–116.
36. Gil A., Montes M. J. Mat. Chem., 1994, v. 4, № 9, p. 1491–1496.
37. Gil A., Vicente M.A., Gandia L.M. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, v. 34, p. 115–125.
38. Sadykov V., Kuznetsova T., Doronin V., Bunina R., Alikina G., Batuev L., Matyshak V., Rozovskii A., Tretyakov V., Burdeynaya T., Lunin V. J. Ross. Catalysis Today, 2006, v. 114, p. 13–22.
39. Haber J. Pure & Appl. Chem., 1991, v. 63, № 9, p. 1227–1246.
40. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 263 с.
41. Андерссон Д. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978, 482 с.
42. Бельская О.Б., Карьмова Р.Х., Низовский А.И., Ларина Т.В., Паукитис Е.А., Гуляева Т.И., Дулякин В.К. Тр. конф. «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации» к 70-летию со дня рождения профессора Юрия Ивановича Ермакова, 15–17 июня 2005, Омск, с. 25–27.
43. Бельская О.Б., Дулякин В.К. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. 51, № 4, с. 29–37.
44. Menon P.J. In: Hydrogen Effects in Catalysis: Fundamental and Practical Applications, 1988, New-York, p. 117–138.
45. Okhlopkova L.B., Lisitsyn A.S., Likhobov V.A. e. a. App. catal. A: Gen., 2000, v. 204, p. 229–240.
46. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А., Зайковский В.И. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2006, т. 50, № 1, с. 104–106.
47. Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Дроздов В.А. Там же, 2006, т. 50, № 1, с. 75–78.
48. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Zaikovskii V.I., Drozdov V.A., Savos'kin M.V., Yaroshenko A.M., Lyubchik S.B. React. Kinet. Catal. Lett., 2003, v. 80, № 2, p. 345–350.
49. Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Drozdov V.A., Shendrik T.G., Lyubchik S.B., Fonseca F.M. Ibid., 2004, v. 30, № 2, p. 361–368.
50. Nguen C., Do D.D. Carbon, 1995, v. 33, p. 1717–1725.
51. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Дроздов В.А., Дулякин В.К. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2000, т. 8, с. 715–721.
52. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Дроздов В.А. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2004, т. 48, с. 89–94.
53. Drozdov V.A., Gulyaeva T.I., Baklanova O.N., Plaksin G.V., Efremov D.K. II Int. Sump. on Carbon for Catalysis CarboCat-II, St. Petersburg, Russia, July 11–13 2006, Abstracts, Nobosibirsk, 2006, p. 142–143.
54. Кузнецов Б.Н., Рудковский А.В., Шинко М.Л. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2000, т. 8, с. 809–814.
55. O.N. Baklanova, G.V. Plaksin, V.A. Drozdov, V.K. Duplyakin e. a. Carbon, 2003, v. 41, p. 1793–1800.
56. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Успехи химии, 2001, т. 70, с. 149–166.
57. Нечаев Ю.С., Алексеева О.К. Там же, 2004, т. 73, № 12, с. 1308–1337.
58. Месяц Г.А., Прохоров М.Д. Вестн. РАН, 2004, т. 74, № 7, с. 579–597.
59. Nijkamp M.G., Raaymakers J.E.M.J., Dilllen A.J., Jong K.P. Appl. Phys. A, 2001, v. 72, p. 619–623.
60. Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Ефремов Д.К., Сенкевич С.И. Тез. докл. 2-й межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 15–17 октября 2003, М., МГУ им. М.В. Ломоносова, с. 126.
61. Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Сенкевич С.И. и др. Матер. IX Всерос. симп. с участием иностранных ученых «Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ», 19–23 апреля 2004, Москва–Клязьма, с. 49.
62. Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Сенкевич С.И. и др. Матер. X Всерос. симп. с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 18–22 апреля 2005, Москва–Клязьма, с. 32.
63. Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. Ж. физ. химии, 2007, т. 81, № 3, с. 1–3.
64. Texier-Mandoki, Dentzer J., Piquero T. e. a. Carbon, 2004, v. 42, p. 2744–2747.

## ABSTRACTS

### **Modern tendencies of development of methods and technologies of nano-dispersed carbon materials obtaining.**

V.F.Surovikin Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

The review is dedicated to the analysis of conceptions of the mechanism of nano-dispersed carbon formation, development of the technology of carbon black production and the directions of development of carbon nano-dispersed materials researches on the nearest future.

### **Production and peculiarities of raw materials using for dispersed carbon obtaining.**

M.S.Tsekhonovich Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

In the article the state and the prospects of raw materials production for carbon black obtaining are considered. The data about resources and properties of the main types of raw materials — heavy gas oils of catalytic cracking, heavy pyrolyzed resin and high-boiling fractions of coal-tar resin — are presented.