

ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Для службового користування

Прим. №

Русінов Олександр Іванович

УДК 546.57: 66.094.373

**КАТАЛІЗАТОРИ КОНВЕРСІЇ МЕТАНОЛУ В ФОРМАЛЬДЕГІД
ІЗ ЗНИЖЕНИМ ВМІСТОМ СРІБЛА**

Спеціальність 05.17.01- технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків - 1999

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі загальної та неорганічної хімії Харківського державного політехнічного університету Міністерства освіти України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент,
Бутенко Анатолій Миколайович,
Харківський державний політехнічний університет,
доцент кафедри загальної та неорганічної хімії.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Клещов Микола Федосович,
АТ Харківський регіональний центр критичних
технологій Міністерства освіти і науки України,
генеральний директор;
кандидат технічних наук, доцент
Суворін Віктор Олександрович,
Східноукраїнський державний університет,
Сєверодонецький технологічний інститут,
доцент кафедри технології неорганічних речовин.

Провідна установа: Український державний хіміко-технологічний університет Міністерства освіти і науки України, кафедра технології неорганічних речовин (м. Дніпропетровськ).

Захист дисертації відбудеться “_20_” квітня_ 2000 р. о 12 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 у Харківському державному політехнічному університеті (61002, м. Харків-2, вул. Фрунзе, 21).

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Харківського державного політехнічного університету.

Автореферат розісланий “_10” __березня_ 2000 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Сахненко М.Д.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дисертації. Формальдегід належить до найважливіших продуктів промислового каталітичного синтезу. Світовий обсяг його виробництва неухильно зростає і до 2000-го року за прогнозами повинний досягти 5 млн.т. Основні його споживачі - виробники різноманітного роду полімерних матеріалів, лікарських препаратів, вибухових речовин. Великі обсяги виробництва формальдегіду і широта сфери його споживання стимулюють проведення досліджень з метою удосконалення існуючих технологічних процесів його одержання.

Основний виробничий метод одержання формальдегіду - каталітична взаємодія метанолу з киснем повітря. Як каталізатори використовують срібні контакти та оксидні системи. В Україні найпоширенішим є спосіб виробництва формальдегіду на срібних каталізаторах. Срібні каталізатори одержання формальдегіду являють собою або компактне металеве срібло (сітки, кристали і т.п.), або срібло, нанесене на носій (пемзу, кераміку і т.п.).

Технологія формальдегіду на срібних каталізаторах має такі недоліки - високий видатковий коефіцієнт щодо сировини; наявність у товарному продукті - формаліні значної кількості метанолу і мурашиної кислоти, а також великі вкладення дорогоцінного, дефіцитного металу - срібла.

Відсутність власної сировинної бази видобутку срібла в Україні ставить перед дослідниками актуальну задачу розробки більш досконалих каталізаторів окислення метанолу у формальдегід, які дозволять, без погіршення основних технологічних показників процесу, скоротити питомі вкладення цього дефіцитного металу. Одним із перспективних шляхів створення таких каталізаторів є розробка технології нанесених малосрібних каталізаторів, модифікованих оксидами, що і визначило напрямок досліджень.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота була виконана за програмою 0.10.11 "Розробка нових і інтенсифікація існуючих технологій і каталізаторів у виробництві азотної і сірчаної кислот, метанолу, азотних добрив" Мінвузу і Мінхімпрому УРСР (сумісні накази № 48/36 і 27/31 від 01.86 р.) та за програмою 05.31.00 "Економіка ресурсозбереження" (Наказ N 110 від 14.07.94 р.) Державного комітету України з питань науки та технологій.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження - розробка технології промислових каталізаторів окислювальної конверсії метанолу у формальдегід із зниженим вмістом срібла на базі розвинення уявлень про ефект сильної взаємодії для системи срібло - модифікуючі оксиди.

Для досягнення поставленої мети були визначені такі задачі:

- провести комплексні дослідження активності нанесених, модифікованих оксидами катализаторів із зниженим вмістом срібла;
- встановити механізм впливу оксидів, що модифікують, на каталітичні властивості срібла;
- дослідити кінетику окислення метанолу у формальдегід на розроблених катализаторах і визначити оптимальні технологічні режими;
- провести фізико-хімічні дослідження катализаторів і розробити технологію найбільш перспективних зразків;
- провести промислові випробування модифікованих оксидами катализаторів із зниженим вмістом срібла і відпрацювати технологію їх приготування.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розроблено теоретичні основи створення нанесених срібних катализаторів технології формальдегіду на базі концепції про вплив системи оксидів на структуру і каталітичну активність срібла.

3. Запропоновано механізм дії системи оксидів $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ та $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на структуру срібного катализатора, що супроводжується збільшенням числа активних центрів, які відповідають за перебіг реакції простого дегідрування метанолу; зростанням частки срібла, що бере участь у каталізі і степені покриття поверхні носія металом; зберіганням рівномірного розподілу срібла на поверхні носія; зменшенням періоду кристалічної решітки срібла; підвищенням тривкості поверхневого прошарку катализаторів і посиленням адгезії його з поверхнею носія.

3. Вперше визначені значення енергій активації і констант швидкостей окремих реакцій процесу окислювальної конверсії метанолу у формальдегід на нанесених срібних катализаторах, модифікованих системою оксидів $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4. Створено кінетичну модель процесу окислювальної конверсії метанолу у формальдегід на нанесених срібно-алюмосилікатних катализаторах з кількісною оцінкою дифузійного гальмування. Встановлені з її використанням характеристики процесу узгоджуються з отриманими в ході промислових випробувань.

5. Встановлено механізм дезактивації срібних катализаторів вуглецем, що полягає у деформуванні кристалічної решітки срібла та видано рекомендації щодо усунення його впливу на активність срібно-алюмосилікатних катализаторів.

Новизна розробок підтверджена і захищена одним авторським свідоцтвом СРСР і одним патентом України.

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологію промислових катализаторів окислення метанолу у формальдегід, що містять в 2-2,4 рази менше срібла у порівнянні з катализаторами, які використовують у даний час, і переважають останні за виходом формальде-

гіду та тривалістю роботи. Розроблена технологія каталізаторів упроваджена на Сєверодонецькому ДВО "Азот" у виробництві формаліну і уротропіну.

Особистий внесок здобувача. Створив лабораторну установку і розробив методики проведення експериментів, самостійно виконав дослідження щодо визначення активності каталізаторів і створив кінетичну модель процесу. Брав участь у проведенні фізико-хімічних досліджень і обговоренні отриманих результатів. Запропонував і обгрунтував технологію промислових каталізаторів виробництва формальдегіду із зниженим вмістом срібла. Брав участь у виготовленні промислової партії малосрібного каталізатора за розробленою ним технологією і впровадженні її на Сєверодонецькому ДВО "Азот".

Апробація результатів дисертації. Результати досліджень доповідалися і були обговорені на 8 міжнародних науково-технічних конференціях і симпозіумах: "Актуальные проблемы производства катализаторов и промышленного катализа (м. С-Петербург, 1994); "Химреактор-ХІІІ" (м. Новосибірськ, 1996); "Информационные технологии: наука, техника, технология (м. Харків, 1996, 1997); "БРМ-97" (м. Донецьк, 1997); на І Українській науково-технічній конференції з каталізу (м. Сєверодонецьк, 1997); на ХVІ Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (м. Москва, 1998); на ІІ Міжнародній науково-технічній конференції "Актуальные проблемы химии и химической технологии" (м. Іваново, 1999).

Публікації. Результати дисертації опубліковані у 16 працях, зокрема, 4 статтях, 1 авторському свідоцтві СРСР, 1 патенті України та 10 тезах доповідей.

Структура і обсяг дисертації. Робота складається з вступу, 5 розділів, висновків, списку літератури та додатків. Роботу викладено на 191 сторінках машинописного тексту, які включають 40 рисунків (26 с.), 26 таблиць (10 с.), бібліографію (125 найменувань, 13 с.), додатки (34 с.)

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

В першому розділі приведені сучасні уявлення про механізм і кінетику окислювальної конверсії метанолу у формальдегід на сріблі, проведений їх критичний аналіз, відбиті недостатньо вивчені питання.

Проведений детальний аналіз літературних джерел щодо компактних і нанесених срібних каталізаторів процесу окислення метанолу у формальдегід. Розглянуто їх технологію, склад, способи модифікування, носії, умови застосування та технологічні показники процесу.

Показано, що технологія ефективних каталізаторів виробництва формальдегіду з меншим питомим вмістом срібла повинна передбачати стабілізацію певної дисперсності срібла на поверхні носія, а носій - мати кислотні властивості, щоб не ініціювати побічних процесів. На основі

аналізу літературних джерел показано, що процес конверсії метанолу у формальдегід на малосрібних каталізаторах практично не вивчався, бо відсутні надійні технології їх приготування та кінетичні і математичні моделі, а також технологічні режими і параметри використання. На підставі аналізу літературних даних визначене коло невирішених питань, сформульовані ціль і задачі дослідження.

У другому розділі розглянуто напрямки та методи досліджень. Напрямки досліджень полягали у вивченні нанесених, модифікованих оксидами каталізаторів окислення метанолу у формальдегід із зниженим вмістом срібла і розробці їх технології.

Дослідження активності каталізаторів проводили з використанням спеціальної лабораторної установки, що складається з елементів, які функціонально забезпечують дотримання необхідних умов експериментів. Активність каталізаторів визначали за умов атмосферного тиску та температури 928 К в адіабатичному режимі. Для досліджень використовували водно-метанольний розчин з масовою часткою метанолу 70%; навантаження щодо метанолу було 80 г/(см²·год). Продукти реакцій аналізували об'ємним хімічним і хроматографічним методами. Досліди проводились в адекватних умовах в трикратній повторності. Для дослідження фізико-хімічних властивостей каталізаторів були використані методи газової адсорбції, диференційно-термічного аналізу, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, лазерної маспектрометрії, електронної мікроскопії.

У третьому розділі подано результати досліджень складу, активності, способів одержання, фізико-хімічних властивостей малосрібних каталізаторів синтезу формальдегіду, модифікованих оксидами.

Модифікування полягало в одночасному формуванні на поверхні носія часток срібла і оксидів в процесі приготування каталізатора.

На підставі теоретичних уявлень про механізм окислення метанолу на сріблі та умов здійснення процесу були обрані для спільного осадження із сріблом на поверхню носія такі оксиди: BeO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, Ga₂O₃, ZrO₂, Ce₂O₃.

Для вивчення активності готували каталізатори з масовою часткою срібла 10% і атомним відношенням срібло :оксид 1:2.

Дослідженнями парціального окислення метанолу на модифікованих зазначеними вище оксидами срібних каталізаторах встановлено симбатну залежність між селективністю утворення формальдегіду і кислотністю оксиду, яка збільшується в ряду: BeO < Ga₂O₃ < Ce₂O₃ < TiO₂ < Al₂O₃ < ZrO₂ < SiO₂.

З метою виявлення оптимальних кислотно-основних властивостей поверхні пемзосрібних контактів, каталізатори готували таким чином, щоб на поверхні носія одночасно формувалися ча-

стки металічного срібла і двох оксидів. Усього було вивчено шість систем : Ag-BeO-SiO_2 , $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Ag-Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.

Найбільшу активність у процесі окислення метанолу виявляють системи $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ і $\text{Ag-ZrO}_2\text{-SiO}_2$. Вони забезпечують вихід формальдегіду на 2-6% вищій, ніж промисловий каталізатор СНП (“срібло на пемзі”, масова частка срібла 36%).

Залежність показників процесу від співвідношення оксидів у складі сріб-но-алюмосилікатних і срібно-цирконійсилікатних каталізаторів має екстремаль-ний характер. Максимум цих показників припадає на склади, що містять 10-30 мол.% Al_2O_3 в алюмосилікаті (рис.1) та на еквімолекулярне співвідношення оксидів у цирконійсилікатній системі (рис.2).

Срібно-алюмосилікатна система більш перспективна для промислового використання, ніж срібно-цирконійсилікатна в силу її більш високої активності і меншої дефіцитності сировини.

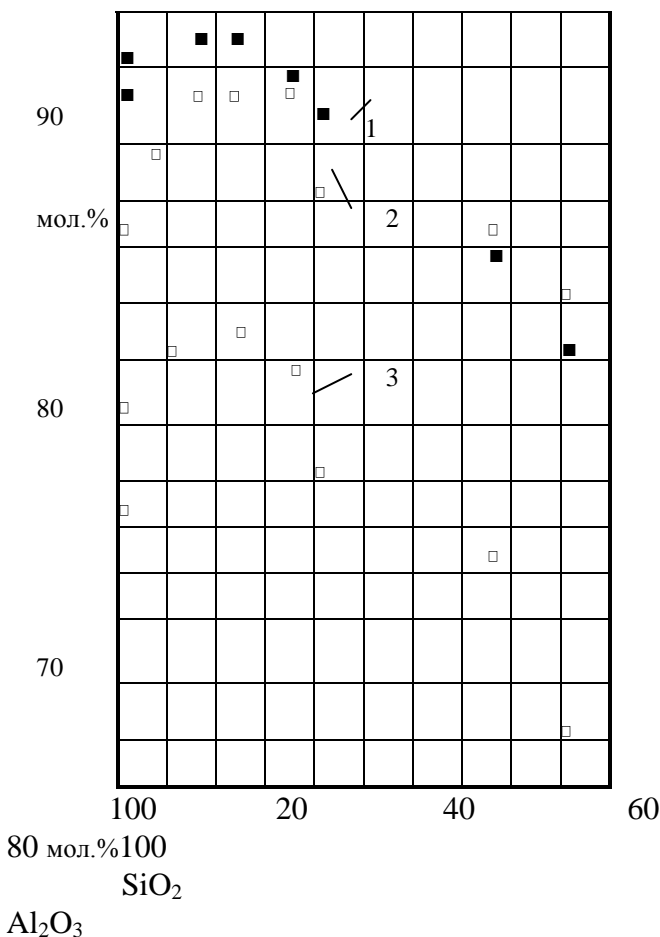


Рис.1. Залежність показників процесу від співвідношення оксидів кремнію (IV) і алюмінію в каталізаторах. $T=928\text{ K}$; 1 - селективність за формальдегідом; 2 - конверсія метанолу; 3 - вихід формальдегіду.

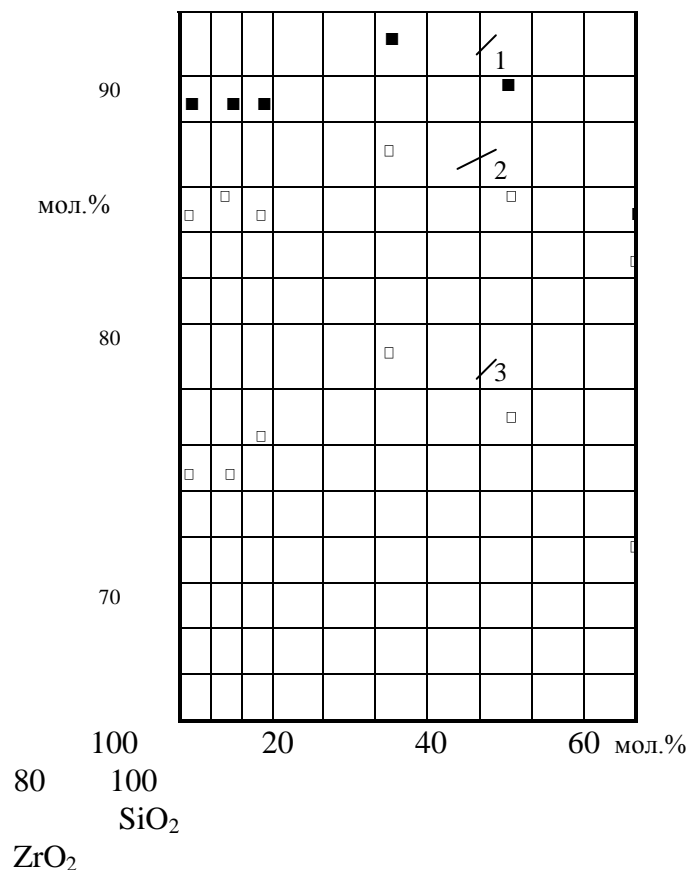


Рис.2. Залежність показників процесу від співвідношення діоксидів кремнію і цирконію в каталізаторах. $T=928\text{ K}$; 1 - селективність за формальдегідом; 2 - конверсія метанолу; 3 - вихід формальдегіду.

Був визначений оптимальний склад срібно-алюмосилікатного каталізатора: масова частка срібла - 14,2 %, молекулярне співвідношення нанесених компонентів: $\text{Ag} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 =$

1:0,31:1,54. На зразках знайденого оптимального складу каталізатора максимальний вихід формальдегіду - 84,6 мол.% - припадає на температурний інтервал 963-983К.

З метою вивчення впливу технології срібно-алюмосилікатних каталізаторів на показники процесу окислювальної конверсії метанолу у формальдегід були дослідженні каталізатори з масовою часткою срібла 15% і оптимальним співвідношенням компонентів. Каталізатори готували альтернативними методами, що передбачали:

1- осадження на поверхню носія срібно-алюмосилікатного золю з подальшою просушкою та прожарюванням;

2- нанесення на поверхню носія алюмосилікатного золю, потім сполуку срібла, яку хімічно відновлювали, з подальшою просушкою і пропіканням;

3- нанесення на поверхню носія алюмосилікатного золю, потім сполуки срібла і відновлення її за реакцією внутрішнього молекулярного окислювально-відновного процесу при подальшому прожарюванні;

4- нанесення на поверхню носія алюмосилікатного золю, сушіння, пропікання, подальше нанесення сполуки срібла, її хімічне відновлення, потім знову сушіння і пропікання;

5- нанесення на поверхню носія алюмосилікатного золю, сушіння, пропікання, подальше нанесення сполуки срібла і відновлення її шляхом термічного розкладання при прожарюванні.

Дослідження показали (табл.1), що селективність за формальдегідом усіх каталізаторів практично однакова (90,6-90,9 мол.%), але конверсія метанолу на каталізаторах, отриманих методами 1-3, на 3-6% вища, ніж на каталізаторах, одержаних за методами 4 і 5. Максимальний вихід формальдегіду - 82,6 мол.% забезпечує каталізатор, одержаний за першим способом.

Таблиця 1

Показники окислювальної конверсії метанолу у формальдегід на срібно-алюмосилікатних каталізаторах, отриманих різноманітними способами. T=928 К

Спосіб приготування, №	Конверсія CH ₃ OH, мол.%	Селективність за CH ₂ O, мол.%	Вихід CH ₂ O, мол.%
1	91,1	90,7	82,6
2	89,0	90,9	80,9
3	88,2	90,7	80,0
4	85,1	90,8	77,3
5	85,0	90,6	77,0

Значення питомої поверхні каталізаторів, отриманих зазначеними вище методами, одного порядку і складає 4-8 м²/г. Морфологічною особливістю розподілу срібла в срібно-алюмосилікатних каталізаторах, у порівнянні з каталізатором СНП, є наявність острівної плів-

ки срібла, що вистилає поверхню шпар, це свідчить про краще змочування сріблом поверхні пемзи.

Технологія срібно-алюмосилікатних катализаторів, у яких в процесі приготування срібло відновлюють дією хімічних реагентів, краще забезпечує покриття поверхні носія металом, ніж при відновленні срібла методом термічного розкладання його сполук.

Дослідження структурних змін срібла показали, що в результаті ефекту сильної взаємодії срібла з оксидами, що модифікують, період кристалічної решітки срібла на поверхні срібно-алюмосилікатних катализаторів дещо менший, ніж у чистого срібла і залежить від способу приготування катализаторів. Катализатори, у яких спостерігається більш сильне "стискання" кристалічної решітки срібла, забезпечують більш високий вихід формальдегіду.

У срібно-алюмосилікатних катализаторах срібло знаходиться в різноманітному хімічному стані: у вигляді дрібних часток відновленого металу; у вигляді кластерів поверхневих оксидів або ізолюваних іонів, вмонтованих у вакансії просторової структури алюмосилікату. Останні дві форми існування срібла виявляють незвичайні окислювально-відновні властивості: вони не розчиняються в азотній кислоті, але спроможні відновлюватися воднем.

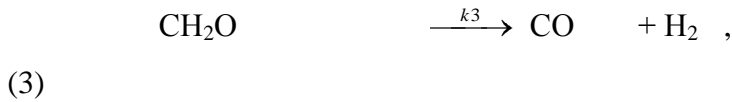
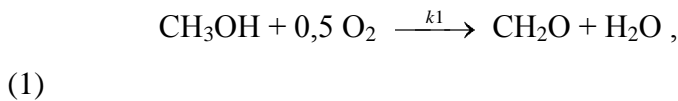
Знайдені кількісні та якісні розходження в хімічному і структурному стані срібла в катализаторах СНП і срібно-алюмосилікатних дозволили зробити висновок, що в загальному балансі цільових реакцій утворення формальдегіду частка ендотермічної реакції простого дегідрування метанолу на срібно-алюмосилікатних катализаторах вища, ніж на катализаторі СНП. Завдяки цьому окислювальна конверсія метанолу у формальдегід на срібно-алюмосилікатних катализаторах протікає при більшому відношенні кисень: метанол, у порівнянні з промисловим катализатором СНП при однакових температурах, це сприяє збільшенню виходу формальдегіду.

У четвертому розділі вивчена кінетика окислення метанолу у формальдегід на розроблених катализаторах із зниженим вмістом срібла.

Термокінетичним методом знайдені значення енергії активації ($E=86,1$ кДж/моль) і порядок реакції за киснем ($n=0,96$) в області температур нижчих за 623 К. Ці значення говорять про ідентичну динаміку перебігу процесу конверсії метанолу в кінетичній області на малосрібних, модифікованих оксидами катализаторах і на промислових компактних або нанесених катализаторах із великим вмістом срібла.

В результаті теоретичних і експериментальних досліджень була створена кінетична модель окислювальної конверсії метанолу у формальдегід в області робочих температур. За її допомогою стало можливим кількісно оцінити зниження концентрацій реагентів поблизу поверхні катализатора внаслідок дифузійного гальмування і, з урахуванням цього, визначити істинні значення енергій активації і констант швидкостей окремих реакцій процесу.

Процес перетворення метанолу на сріблі з достатньою точністю може бути описаний системою рівнянь:



Якщо позначити поточні концентрації кожної з вказаних речовин відповідно: CH_3OH - C_1 , O_2 - C_2 , CH_2O - C_3 , CO_2 - C_4 - , CO - C_5 , H_2 - C_6 , H_2O - C_7 , то на підставі стехіометричних співвідношень між речовинами щодо рівнянь реакцій (1)-(4) і зважаючи на те, що реакції (1), (2) протікають на поверхні каталізатора, а реакції (3) і (4) - в об'ємі газового потоку, можна одержати систему рівнянь :

$$dC_1/dt = - K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} - K_2 \cdot C_1s - 0,082 \cdot T \cdot C_1 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3)$$

(5)

$$dC_2/dt = 0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} - K_4 \cdot C_2 \cdot C_3 - 0,082 \cdot T \cdot C_2 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3) ,$$

(6)

$$dC_3/dt = K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s - K_3 \cdot C_3 - K_4 \cdot C_2 \cdot C_3 - 0,082 \cdot T \cdot C_3 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3) ,$$

(7)

$$dC_4/dt = K_4 \cdot C_2 \cdot C_3 - 0,082 \cdot T \cdot C_4 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3) ,$$

(8)

$$dC_5/dt = K_3 \cdot C_3 - 0,082 \cdot T \cdot C_5 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3) ,$$

(9)

$$dC_6/dt = K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3 - 0,082 \cdot T \cdot C_6 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3) ,$$

(10)

$$dC_7/dt = K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_4 \cdot C_2 \cdot C_3 - 0,082 \cdot T \cdot C_7 \cdot (0,5 \cdot K_1 \cdot C_1s \cdot C_2s^{0,5} + K_2 \cdot C_1s + K_3 \cdot C_3) ,$$

(11)

де C_1s і C_2s - при поверхневій концентрації метанолу і кисню, моль/л; K_1 - K_4 - константи швидкостей реакцій (1)-(4) відповідно; T – температура, К.

Щоб розв'язати систему рівнянь (5)-(11) необхідно знайти C_{1s} і C_{2s} . В результаті проведення необхідних теоретичних обчислень одержали вираз для визначення відносного зменшення концентрацій реагентів поблизу поверхні каталізатора внаслідок дифузійного гальмування:

$$1 - C_{1s}/C_{1i} = \frac{0,1617 \cdot \ln(1/(1-\alpha)) \cdot q(\text{кисн}) \cdot d^{1,3} \cdot Q^{0,3} \cdot T^{0,3} \cdot S^{0,7} \cdot v^{0,37}}{V_{\text{кат}} \cdot (1-m) \cdot D_i^{0,67} \cdot q_i} \quad (12)$$

де C_{1i} , C_{1s} - концентрація реагентів у ядрі газового потоку і поблизу поверхні каталізатора відповідно, моль/л; α - ступінь перетворення кисню; $q(\text{кисн})$ - витрата кисню, ммоль/с; Q - витрата газової суміші, ммоль/с; v - кінематична в'язкість газової суміші, $\text{см}^2/\text{с}$; S - площа перетину реактора, см^2 ; D_i - коефіцієнт дифузії реагентів, $\text{см}^2/\text{с}$; q_i - витрата метанолу або кисню, ммоль/с ;

Комп'ютерне вирішення системи диференціальних рівнянь (5)-(11) після підстановки до неї знайдених значень C_{1s} і C_{2s} дозволило вирахувати істинні енергії активації реакцій (1)-(4), що відповідно дорівнюють $E_1=30,3$, $E_2=50,0$, $E_3=91,0$ і $E_4=21,4$ кДж/моль та істинні значення констант швидкостей реакцій (1)-(4) у вигляді рівнянь Арреніуса :

$$K_1 = 5 \cdot 10^5 \cdot \exp(-3644/T) , \quad (13)$$

$$K_2 = 0,223 \cdot 10^5 \cdot \exp(-6014/T) , \quad (14)$$

$$K_3 = 1,93 \cdot 10^5 \cdot \exp(-10945/T) , \quad (15)$$

$$K_4 = 5,92 \cdot 10^5 \cdot \exp(-2574/T) . \quad (16)$$

Графічне вирішення системи рівнянь (5)-(11), як залежності концентрацій реагентів від висоти **орядо** срібно-алюмосилікатного каталізатора, для виробничих умов Сєверодонецького ДВО "Азот" (рис.3) показало, що більш 90 мол.% кисню витрачається при висоті шару каталізатора 4-5 см. Приріст концентрації формальдегіду при збільшенні товщини шару каталізатора понад 5 см забезпечується за рахунок реакції простого дегідрування метанолу, проте, динаміка росту незначна, і збільшення висоти шару каталізатора за 7 см не доцільно.

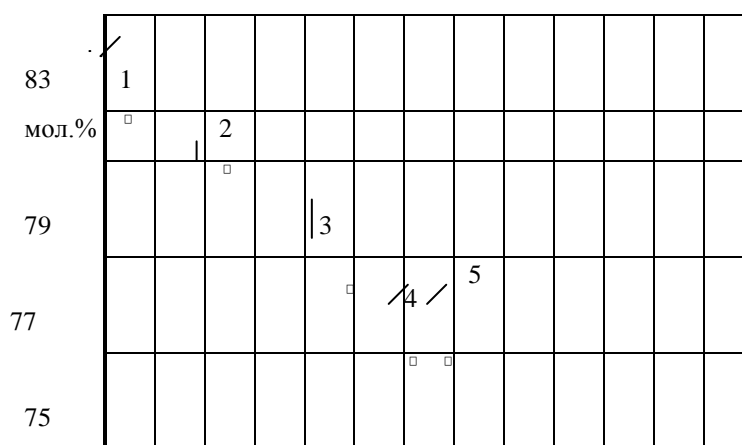
5,0	
-----	--

ката-лізаторів	ме-танол у, мол. %	форм-дом мол. %	у, мол. %	ме-танол у, мол. %	форм-дом мол. %	, мол. %	ме-танола, мол. %	форм-дом мол. %	ду, мол. %
1	70,0	87,0	60,9	76,6	88,0	67,4	80,1	88,3	70,7
2	74,0	88,0	65,1	79,7	88,6	70,6	83,5	89,0	74,3
3	71,6	87,6	62,7	75,7	88,1	67,0	80,4	88,6	70,8
4	67,9	88,0	59,8	70,9	88,4	62,7	76,5	88,8	67,9
5	-	-	-	69,5	88,0	61,2	74,5	88,5	65,9
СНП	-	-	-	68,3	87,3	59,6	73,0	88,4	64,5
Пром. 36% Ag	76,3	88,8	67,8						

Фізико-хімічні дослідження відпрацьованих зразків показали, що основними причинами зниження активності розроблених каталізаторів у процесі роботи є блокування частини срібла в алюмосилікатній матриці продуктами науглецювання. Крім того, у всіх каталізаторах спостерігається збільшення періоду кристалічної решітки срібла. Через збільшення періоду кристалічної решітки срібла знижується вихід формальдегіду (рис.4).

Після видалення більшої частини вуглецю, в результаті прожарювання каталізаторів, структурні параметри полікристалів срібла наближаються до параметрів срібла щойно виготовлених зразків і показники конверсії метанолу у формальдегід поліпшуються. Таким чином, було встановлено, що дезактивує дію вуглецю полягає у деформуванні кристалічної решітки срібла в менш активну форму.

На підставі результатів дослідно-промислових досліджень була виготовлена промислова партія срібно-алюмосилікатного каталізатора з масовою часткою срібла 15% за методом 2. При цьому були внесені корективи в його склад: зменшена кількість оксидів, що модифікують, і зменшена частка оксиду алюмінію в їхньому складі. Дослідну промислову партію розробленого каталізатора готували і випробовували у виробничих умовах Сєверодонецького ДВО "Азот". Технологія срібно-алюмосилікатних каталізаторів із зниженим вмістом срібла приведена на рис.5.



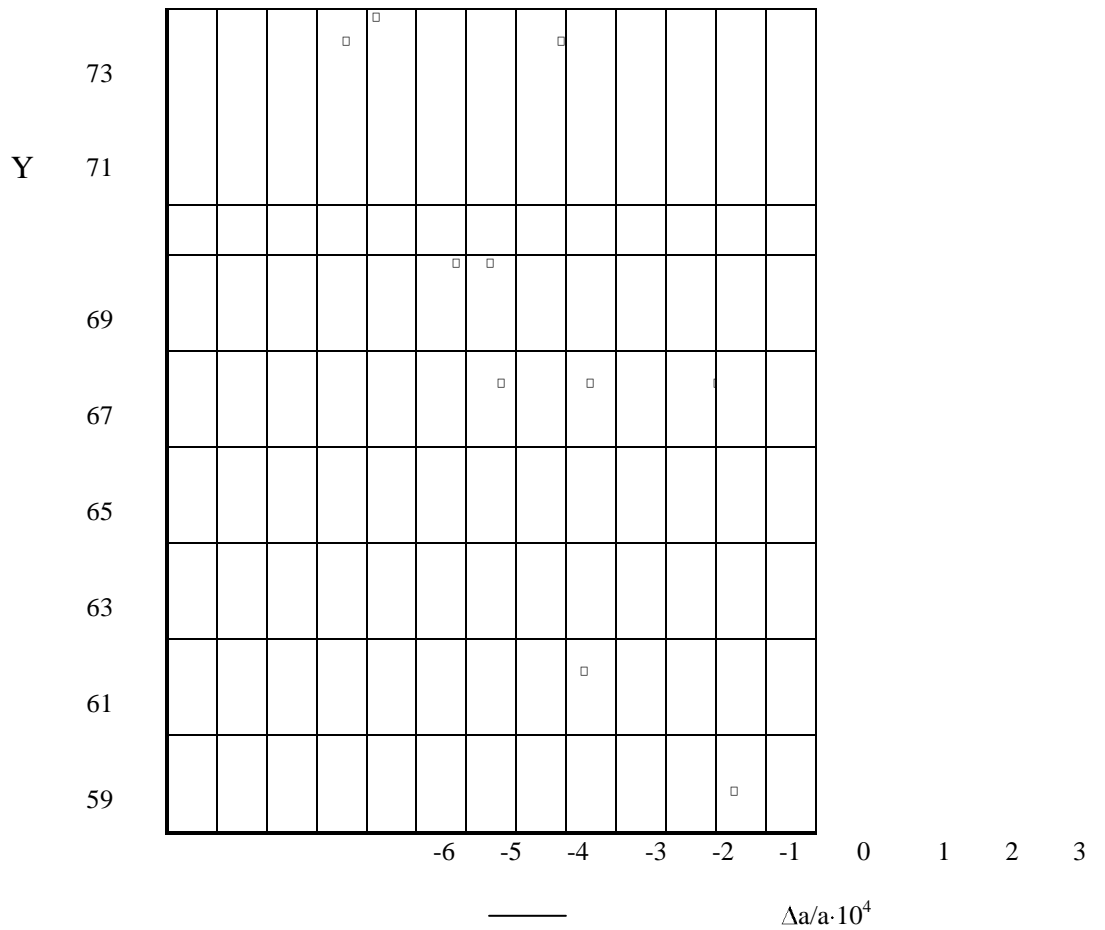
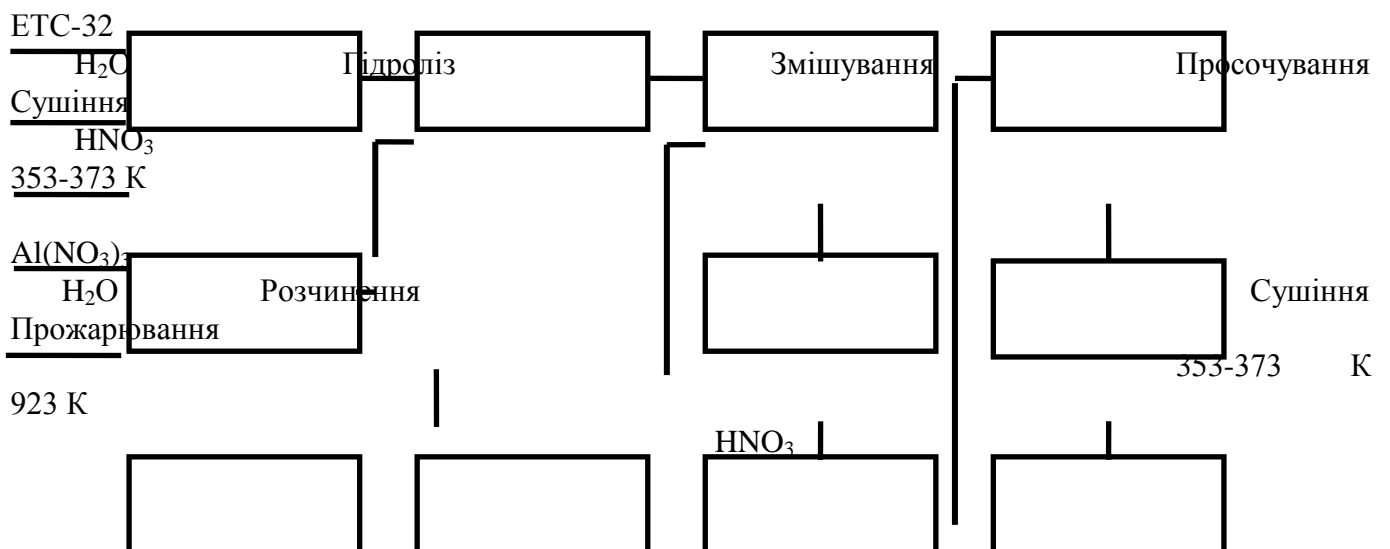


Рис.4. Залежність виходу формальдегіду (Y) від відносної зміни періоду кристалічної решітки срібла ($\Delta a/a$) у каталізаторах. $T=655$ К. 1 - каталізатор за методом №1; 2 – за методом №2; 3 - за методом №4; 4 - СНП 15% Ag; 5 - СНП 36% Ag.



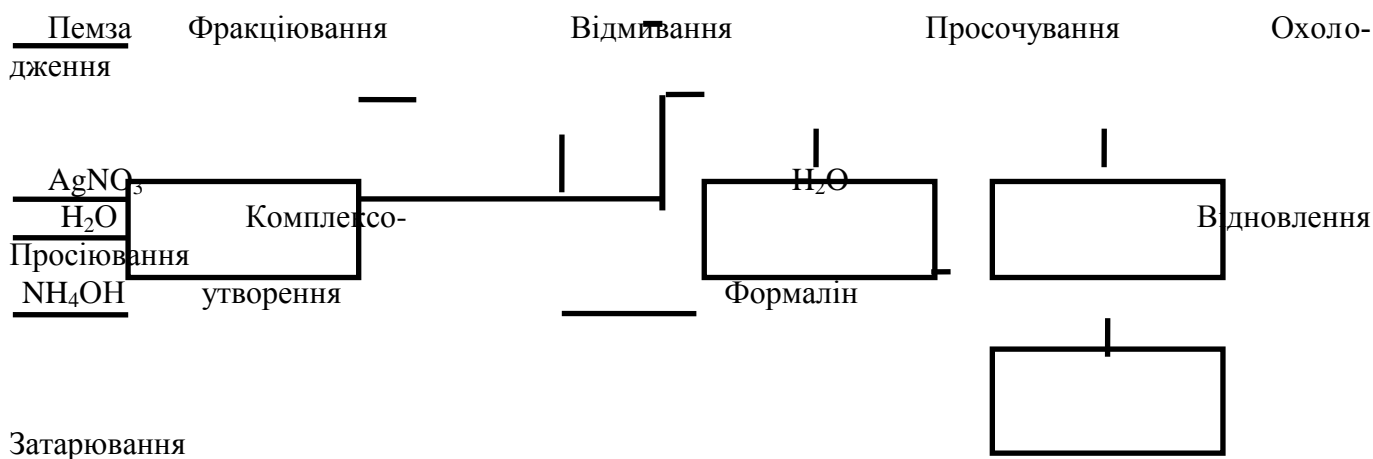


Рис.5. Виробнича схема приготування срібно-алюмосилікатних каталізаторів

У табл.3 подані показники якості формаліну і технологічні параметри роботи контактних апаратів №6 і №7, що працювали на промисловому каталізаторі СНП і запропонованому срібно-алюмосилікатному каталізаторі відповідно. Промислові випробування срібно-алюмосилікатного каталізатора із зниженим вмістом срібла показали, що розроблений каталізатор проробив у виробничих умовах 9 місяців (каталізатор СНП працює в аналогічних умовах 4 місяця). За увесь час його роботи якість виробленого на ньому формаліну відповідала ДСТ 1625-89. Розроблений срібно-алюмосилікатний каталізатор відрізняється від промислового каталізатора СНП меншим у 2-2,4 рази вмістом срібла, більшою продуктивністю і тривалістю роботи і тому його можна рекомендувати для широкого впровадження в агрегатах виробництва формаліну.

Таблиця 3.

Технологічні показники виробництва формаліну на промисловому каталізаторі СНП 36% (№6) і дослідному срібно-алюмосилікатному каталізаторі (№7)

Час роботи, міс.	Навантаження за метанолом, л/ч		Т-ра в контактному апараті, °С		Вміст формальдегіду, мас.%		Вміст метанолу, мас.%		Вміст кислот, мас.%	
	№6	№7	№6	№7	№6	№7	№6	№7	№6	№7
1	1900	1900	700	700	36,8	38,2	5,0	3,4	0,022	0,021
2	1900	1900	705	705	37,3	38,8	6,0	4,9	0,019	0,019
3	1850	1800	705	705	38,4	40,0	5,6	4,5	0,018	0,019
4	1800	1800	700	700	37,1	39,4	5,5	4,4	0,016	0,017
5	1700	1800	705	700	36,3	39,5	5,6	5,4	0,013	0,014
6	1800	1750	700	700	37,6	39,0	5,2	5,5	0,020	0,015
7	1800	1750	700	700	38,0	38,6	5,0	5,7	0,020	0,015
8	1800	1700	700	705	37,7	38,5	5,6	6,0	0,021	0,015
9	1850	1700	700	705	37,2	38,2	5,2	6,6	0,022	0,015

ВИСНОВКИ

1. На підставі розвинення концепції про ефект сильної взаємодії срібло – модифікуючі оксиди розроблено технологію промислових малосрібних каталізаторів окислювальної конверсії метанолу у формальдегід. Показано, що ця технологія забезпечує підвищення міцності поверхневого прошарку каталізаторів і посилення адгезії його з поверхнею носія, сприяє збільшенню част-

ки срібла, що бере участь у каталізі і збереженню рівномірного розподілу срібла на поверхні носія в процесі тривалої роботи.

2. Встановлено симбатну залежність селективності утворення формальдегіду від кислотності індивідуальних оксидів, що модифікують.

3. На базі аналізу дії системи подвійних оксидів на каталітичні властивості срібла встановлено, що срібно-алюмосилікатні і срібно-цирконійсилікатні каталізатори з масовою часткою срібла 10% забезпечують більш високий вихід формальдегіду, ніж промисловий каталізатор СНП із масовою часткою срібла 36%. Показано, що залежність виходу формальдегіду на срібно-алюмосилікатних і срібно-цирконійсилікатних каталізаторах має екстремальний характер від співвідношення оксидів, що модифікують. Максимальний вихід формальдегіду для перших припадає на системи з молярною часткою оксиду алюмінію 10-30% у складі алюмосилікату; для других - на еквімолярне співвідношення діоксидів цирконію і кремнію.

4. На підставі визначення кількісних показників окислювальної конверсії метанолу у формальдегід на срібно-алюмосилікатних каталізаторах з різним співвідношенням компонентів встановлено оптимальний склад каталізатора: масова частка срібла - 14,2%; молярне відношення компонентів - $\text{Ag} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1:0,31:1,54$, що забезпечує максимальний вихід формальдегіду (84,6 мол.%) в інтервалі температур 963-983К.

5. Встановлено вплив природи носія на активність срібно-алюмосилікатних каталізаторів: на шамотному ультралегковісі активність каталізаторів на 2-4% більше, ніж на пемзі. Показана перспективність розробки штучних носіїв, на яких срібні каталізатори забезпечують вихід формальдегіду вищий, ніж на пемзі.

6. Фізико-хімічними дослідженнями виявлено зменшення періоду кристалічної решітки срібла в результаті впливу на її системи оксидів кремнію(IV) і алюмінію, що призводить до збільшення активності і селективності каталізатора. Встановлені причини зниження активності каталізаторів після виробничого пробігу, пов'язані з науглецюванням зразків, яке призводить до екранування активної поверхні каталізатора та деформує кристалічну решітку срібла в менш активну форму.

7. Створено кінетичну модель процесу перетворення метанолу у формальдегід на срібних каталізаторах і визначені істинні енергії активації і константи швидкостей окремих реакцій. Модель може бути використана при розрахунку контактних апаратів і дозволяє прогнозувати показники процесу в залежності від багатьох чинників: температури, складу реагентів, гідродинамічних параметрів газового потоку, геометрії реактора, розмірів гранул каталізатора, його щільності та інші. Добута висока збіжність розрахункових показників процесу у відповідності з розробленою

моделлю із показниками, отриманими внаслідок промислових випробувань розробленого срібно-алюмосилікатного каталізатора із зниженим вмістом срібла.

8. Запропоновано механізм стабілізації дисперсної структури срібла в каталізаторах із низьким його вмістом у процесі тривалої експлуатації. Розроблено способи приготування срібно-алюмосилікатних каталізаторів із зниженим вмістом срібла. Проведено дослідно-промислові випробування зразків каталізаторів, і виявлені методи приготування каталізаторів, що забезпечують більш високі показники виробництва формальдегіду, ніж промисловий пемзосрібний каталізатор, протягом виробничого циклу у 120 діб.

9. Проведено промислові випробування розробленого срібно-алюмосилікатного каталізатора з масовою часткою срібла 15%. Каталізатор проробив 274 доби і не дезактивувався. За увесь час роботи каталізатора формалін, одержаний на ньому, відповідав вимогам ДСТ 1625-89 "Формалін". Розроблений каталізатор відрізняється від промислового каталізатора СНП меншим у 2-2,4 рази вмістом срібла, підвищеним терміном служби і більшою продуктивністю.

Основні результати дисертації викладені в публікаціях:

1. Бутенко А.Н., Кутовой В.В., Русинов А.И. О новом аспекте применения композиции СОК-15М // Вестник ХПИ.-Харьков.-1988.-№ 260.-Технология неорганических веществ.-Вып.12.-С. 70-72.

Автором проведені експерименти по вивченню активності срібних каталізаторів, модифікованих оксидом кадмію. Показано, що добавка оксиду кадмію покращує показники окислювальної конверсії метанолу у формальдегід.

2. Кінетика процесу каталітичного окислення метанолу у формальдегід/ Русинов О.І., Бутенко А.М., Савенков А.С., Лисогор О.С. // Вестник ХГПУ.-Харьков.- 1998.-Вып.11.-С.24-29.

Автором розроблена кінетична модель окислення метанолу у формальдегід на срібних каталізаторах у зовнішньо дифузійній області. Розраховані істинні енергії активації та константи швидкостей окремих реакцій процесу.

3. Физико-химические особенности дезактивации трегерных серебряных катализаторов получения формальдегида/ Бутенко А.Н., Лисогор Е.С., Савенков А.С., Русинов А.И. // Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье.-Сб.науч.тр. ХГПУ.-Харьков.-1998.-Ч.3.-С.30-34.

Автором визначено, що дезактивуючи роль вуглецю в процесі окислення метанолу в формальдегід полягає в його впливу на кристалічну решітку срібла.

4. Кинетика окисления метанола на малосеребряных катализаторах/ Русинов А.И., Бутенко А.Н., Савенков А.С., Кряжева М.В. // Вестник ХГПУ.-Харьков.- 1999.-Вып.33.-С.73-77.

Автором проведені термодинамічні експерименти і виявлені кінетичні параметри окислення метанола на малосрібних катализаторах. Показана ідентична динаміка протікання процесу на малосрібних та компактних катализаторах у кінетичній області.

5. А.с. 1591250 ССРСР, МКІ³ В 01 J 37/02, 23/50. Способ приготування катализатора для окислення метанола в формальдегід / А.Н.Бутенко, А.И.Русинов, В.В.Кутовой, Г.Д.Семченко, И.В.Волохов, А.В.Роменский, А.М.Акимов, Н.Ф.Николаенко, Н.П.Кулешов, А.Я.Лобойко (СССР).-№ 4657371; Заявл.01.03.89.-3 с. Для службового користування.

Автор експериментально визначив умови приготування срібних катализаторів, модифікованих оксидами, на підставі яких запропонував спосіб.

6. Пат. 25655 А України, МПК⁶ В 01 J 37/02, 23/50/. Спосіб приготування катализатора для окислення метанола у формальдегід /О.І.Русинов, А.М.Бутенко, А.С.Савенков, Лисогор О.С, Вестфрід Ю.В. (Україна).-№ 96051773; Заявлено 05.05.96; Опубл.30.10.98. Бюл. № 6.-8 с.

Автор експериментально визначив умови приготування срібно-алюмосилікатних катализаторів, на підставі яких запропонував спосіб.

7. Исследование поверхности наносного серебряного катализатора для окисления метанола в формальдегид / Бутенко А.Н., Лисогор Е.С., Савенков А.С., Русинов А.И.// Вестник ХГПУ.-Харьков.- 1998.-Вып.11.-С.30-34.

Автором проведений аналіз причин дезактивації срібного катализатора в процесі окислення метанола в формальдегід. Встановлено, що активна поверхня катализатора блокується вуглецем та іншими елементами .

8. Бутенко А.Н., Русинов А.И., Кутовой В.В. Малосеребряный катализатор производства формальдегида //Труды Междунар.семинара “Актуальные проблемы производства катализаторов и промышленного катализа” (Катализ-94).-С-Петербург. Новосибирск.-1994.-Ч.2.-С.125-129.

Автором приведені результати дослідно-промислових випробувань малосрібного катализатора окислення метанола в формальдегід. Показано, що модифікований оксидами пемзосрібний катализатор з масовою часткою срібла 15% зберігає потрібну активність та селективність на протязі всього терміну роботи в промислових умовах, який становить 120 діб.

9. Бутенко А.Н., Кутовой В.В., Русинов А.И., Савенков А.С. Анализ активности наносных катализаторов окисления метанола в формальдегид // Материалы Междунар. научн.-техн. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (MicroCAD'96).-Ч.1.-Харьков.-30-31 мая 1996.-С.141.

Автором приведені дані досліджень по модифікуванню промислового катализатора термостійкими оксидами елементів III та IV груп Періодичної системи. Показано, що розроблені ката-

лізатори виявляють у промислових умовах підвищену активність внаслідок утворення оптимальних кислотно-основних властивостей поверхні і збільшення швидкості адсорбції кисню.

10. Бутенко А.Н., Русинов А.И., Савенков А.С., Лисогор Е.С. Расчет макрокинетики окисления метанола в формальдегид // Труды Междунар. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (MicroCAD'97).-Том 4.-Харьков.-12-14 мая 1997.-С.21-23.

Автором проведена оцінка коефіцієнту використання активної поверхні срібних катализаторів в процесі окислення метанола в формальдегід.

11. Бутенко А.Н., Русинов А.И., Савенков А.С., Дмитриев Н.М. Анализ работы модифицированного серебряного катализатора конверсии метанола в промышленных условиях // Труды Междунар. конф. "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье" (MicroCAD'97).-Том 4.-Харьков.-12-14 мая 1997.-С.24-26.

Автором проведений аналіз промислових випробувань срібно-алюмосилікатного катализатора. Знайдено, що розроблений катализатор працював 256 діб і не втратив активності.

12. Бутенко А.Н., Русинов А.И., Савенков А.С. Катализаторы окисления метанола в формальдегид с пониженным содержанием серебра // Труды второй Междунар.конф. "Благородные и редкие металлы" (БРМ-97).-Донецк.-1997.-Ч.3.-С.125-126.

Автором проведений порівняльний аналіз роботи малосрібних катализаторів окислення метанола в формальдегід, запропонований напрямок досліджень даного процесу.

13. Rusinov A.I., Lisagor E.S., Butenko A.N. Catalytic oxidation of methanol for formaldehyde // Catalysis on EVE of the XXI century. Science and Engineering. Abstracts.-Novosibirsk.-1997.-part II.-p.166-167.

Автором теоретично обґрунтована можливість створення промислових малосрібних катализаторів виробництва формальдегіду, а також приведені результати випробувань розробленого катализатора окислення метанола із зниженим вмістом срібла.

14. Русинов А.И., Бутенко А.Н., Роменский А.В., Савенков А.С. Расчет кинетических параметров процесса получения формальдегида на пемзосеребряном катализаторе // Труды I Украинской научн.техн.конф. по катализу.-Северодонецк.-1997.-С.38-39.

Автором виконані розрахунки кінетичних параметрів окислення метанола в формальдегід на промисловому катализаторі СНП.

15. Бутенко А.Н., Русинов А.И., Лисогор Е.С., Савенков А.С. Разработка новых катализаторов окисления метанола в формальдегид на основе серебра // Реф.докладов XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.-М:1998.-Т.2.-С.251-252.

Автором проведений аналітичний огляд технологій малосрібних катализаторів виробництва формальдегіду і визначені найбільш перспективні напрямки їх розвитку.

16. Бутенко А.Н., Русинов А.И., Савенков А.С., Кряжева М.В. Малосеребряный катализатор СНП// Тез. докл. II Междунар. научн.-техн. конф. “Актуальные проблемы химии и химической технологии” (Химия-99).-Иваново.-11-13 мая 1999.-С.172-173.

Автор отримав дані з механізму деформування кристалічної решітки срібла під дією вуглецю, що приводить до зниження селективності процесу.

АНОТАЦІЇ

Русинов О.І. Катализатори конверсії метанола у формальдегід із зниженим вмістом срібла.
- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.01 - технологія неорганічних речовин. - Харківський державний політехнічний університет, Харків, 1999.

Дисертація присвячена питанням розробки складу і технології нанесених катализаторів окислення метанола у формальдегід із зниженим вмістом срібла. У дисертації запропонований новий напрямок підвищення активності і терміну служби малосрібних катализаторів виробництва формальдегіду шляхом модифікування їх оксидами.

Встановлено, що малосрібні катализатори, які модифіковані системою двох оксидів $Al_2O_3-SiO_2$, забезпечують більш високий вихід формальдегіду, ніж промисловий катализатор СНП. Знайдено оптимальний склад срібно-алюмосилікатних катализаторів і розроблена їх технологія; вивчено вплив технології срібно-алюмосилікатних катализаторів на показники виробництва формальдегіду і визначені технологічні параметри ведення процесу.

Створено кінетичну модель окислювальної конверсії метанола у формальдегід і визначені значення енергій активації і констант швидкостей окремих реакцій.

Проведені промислові випробування срібно-алюмосилікатного катализатора, які показали, що розроблений катализатор відрізняється від промислового катализатора СНП меншим у 2-2,4 рази вмістом срібла, більшою активністю і тривалістю роботи.

Розроблена технологія срібно-алюмосилікатних катализаторів із зниженим вмістом срібла впроваджена на Сєвєродонецькому ДВО “Азот”.

Ключові слова: метанол, окислення, срібло, формальдегід, нанесені катализатори, кінетика, технологія.

Rusinov A.I. Conversion catalysts of a methanol to a formaldehyde with the low contents of silver. - Manuscript.

Thesis for candidate's degree by speciality 05.17.01 - technology of inorganic substances. - Kharkov State Polytechnic University, Kharkov, 1999.

The dissertation is devoted to questions of elaboration of composition and technology of the supported catalysts of oxidation of a methanol to a formaldehyde with the low contents of silver. In the dissertation the recent trend of an enhancement of activity and service life of low silver catalysts of production of a formaldehyde are offered by modifying by their oxides.

It is proved that the low silver catalysts, modified with system of two oxides $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, provide higher yield of a formaldehyde, than industrial catalyst "NI" is shown. The optimal composition of silver - silica-alumina catalysts is found and their technology is elaborated; influence of technology of silver - silica-alumina catalysts upon parameters of producing of a formaldehyde is studied and the technological parameters of process conducting are determined.

The kinetic model of oxidizing conversion of a methanol in a formaldehyde is created, and values of activation energies and constants of speeds of separate reactions are determined.

The industrial tests of silver - silica-alumina catalyst are conducted, and they have shown, that the designed catalyst differs from industrial catalyst "NI" with 2-2,4 times smaller the contents of silver, bigger activity and work time.

The elaborated technology of silver - silica-alumina catalysts with the low contents of silver has been inserted on Severodonetsk SPO "Azot".

Key words: methanol, oxidation, silver, formaldehyde, supported catalysts, kinetic, technology.

Русинов А. И. Катализаторы конверсии метанола в формальдегид с пониженным содержанием серебра. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 - технология неорганических веществ. - Харьковский государственный политехнический университет. - Харьков, 1999.

Диссертация посвящена вопросам разработки составов и технологии нанесенных катализаторов окисления метанола в формальдегид с пониженным содержанием серебра по сравнению с применяемыми в настоящее время промышленными катализаторами. В диссертации предложено новое направление повышения активности и срока службы малосеребряных катализаторов производства формальдегида путем модифицирования их оксидами. Модифицирование заключалось в одновременном формировании в процессе приготовления катализатора на поверхности носителя частиц серебра и оксидов.

Исследования парциального окисления метанола на модифицированных индивидуальными оксидами пемзосеребряных катализаторах выявили симбатную зависимость между селективностью образования формальдегида и кислотностью модифицирующего оксида, которые увеличиваются в ряду : $\text{BeO} < \text{Ga}_2\text{O}_3 < \text{Ce}_2\text{O}_3 < \text{TiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{ZrO}_2 < \text{SiO}_2$.

Из пемзосеребряных катализаторов, модифицированных системой двух оксидов: BeO-SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, каталитические системы $\text{Ag-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{Ag-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (массовая доля серебра 10%) обеспечивают выход формальдегида на 2-6% выше, чем промышленный катализатор СНП (массовая доля серебра 36%). Зависимость показателей процесса окисления метанола от соотношения модифицирующих оксидов в составе серебро-алюмосиликатных и серебро-цирконийсиликатных катализаторах имеет экстремальный характер.

Серебро-алюмосиликатная система более перспективна для промышленного использования, чем серебро-цирконийсиликатная в силу ее более высокой активности и меньшей дефицитности сырья для своего приготовления. Найден оптимальный состав серебро-алюмосиликатных катализаторов и разработана их технология; изучено влияние технологии серебро-алюмосиликатных катализаторов на показатели окислительной конверсии метанола в формальдегид и определены технологические параметры ведения процесса с их использованием.

Установлено, что воздействие системы оксидов $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ на структуру катализатора сопровождается увеличением числа активных центров, на которых протекает реакция простого дегидрирования метанола; увеличением доли серебра участвующего в катализе и степени покрытия поверхности носителя металлом; сохранением равномерного распределения серебра на поверхности носителя; уменьшением периода кристаллической решетки серебра; повышением прочности поверхностного слоя катализаторов и усилением адгезии его с поверхностью носителя, что в совокупности приводит к увеличению активности и стабильного срока службы катализатора.

Установлен механизм дезактивации серебряных катализаторов углеродом, образующимся в процессе работы, заключающийся в экранировании активной поверхности катализатора продуктами углеотложения и деформировании кристаллической решетки серебра в менее активную форму.

В результате теоретических и экспериментальных исследований была создана кинетическая модель окислительной конверсии метанола в формальдегид, которая количественно оценивает снижение концентраций реагентов вблизи поверхности катализатора за счет диффузионного торможения и, с учетом этого, определены истинные значения энергий активации и констант скоростей отдельных реакций процесса.

Промышленные испытания серебро-алюмосиликатного катализатора с пониженным содержанием серебра показали, что разработанный катализатор проработал в производственных условиях 9 месяцев. За все время его работы качество производимого на нем формалина соответствовало ГОСТ 1625-89. Разработанный серебро-алюмосиликатный катализатор отличается от промышленного катализатора СНП меньшим в 2-2,4 раза содержанием серебра, большей производительностью и продолжительностью работы.

Разработанная технология серебро-алюмосиликатных катализаторов с пониженным содержанием серебра внедрена на Северодонецком ГПО “Азот”.

Ключевые слова: метанол, окисление, серебро, формальдегид, нанесенные катализаторы, кинетика, технология.