

На правах рукописи

Игнатенкова Валентина Владимировна

**Усовершенствование технологии
блочного высокопористого ячеистого
палладийсодержащего катализатора**

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева на кафедре Общей химической технологии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Беспалов Александр Валентинович

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Петропавловский Игорь Александрович
(РХТУ им. Д.И. Менделеева)

кандидат технических наук
Татарина Ирина Николаевна
(ООО «Экопромсистемы»)

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью «Гипрохим»

Защита диссертации состоится «22» февраля 2012 г. в 11⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д 212.204.05 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ имени Д.И. Менделеева

Автореферат диссертации разослан _____

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.204.05

Алехина М.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы: Технологию нанесенных блочных катализаторов ячеистой структуры можно разделить на три самостоятельных технологии по конечному продукту: технология высокопористых проницаемых ячеистых материалов (ВПЯМ); технология высокопористых носителей ячеистой структуры (ВПЯН) и, собственно, технология высокопористых проницаемых катализаторов ячеистой структуры (ВПЯК).

Керамический каркас ВПЯМ готовят методом шликерного литья в неактивную форму – матрицу из пенополиуретана (ППУ). При изготовлении шликера зачастую не обращают внимания на его реологические свойства, обеспечивающие прочность сцепления шликера с матрицей ППУ. Несоблюдение технологии приготовления шликера приводит к потере прочности каркаса и, как следствие, – к появлению брака.

Прочность сцепления активных подложек и каталитически активных компонентов с поверхностью носителя определяет механическую прочность катализатора. На сегодняшний день отсутствуют экспериментально обоснованные механизмы закрепления мультислойных активных подложек и каталитически активного компонента на поверхности каркаса и носителя.

В качестве активных подложек (и носителей) для нанесенных зернистых катализаторов широко используются различные морфологические формы углерода. Для развития поверхности корундовых блоков ячеистой структуры такие подложки не применялись.

Данная работа выполнялась в рамках проекта № 2.1.2/11556 «Фундаментальные научные основы разработки малообъемных каталитических систем с развитой регулируемой внешней поверхностью» аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009 – 2011 годы)» Министерства образования и науки Российской Федерации.

Цель и задачи работы: Целью настоящей диссертационной работы явилось усовершенствование технологии блочного высокопористого ячеистого корундового носителя и синтез нового палладийсодержащего блочного высокопористого катализатора ячеистой структуры на основе корундового носителя с использованием в качестве активной подложки углеродных нанотрубок.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- экспериментально исследовать реологические свойства корундовой суспензии (шликера) на стадии изготовления корундовых ВПЯМ для разработки условий образования тиксотропной корундовой суспензии;
- модифицировать внешнюю поверхность блочного высокопористого корундового каркаса носителя активной подложкой из углеродных нанотрубок;
- разработать условия прочного сцепления активных подложек с корундовым ВПЯМ;
- испытать блочный палладийсодержащий катализатор ячеистой структуры с активной подложкой из углеродных нанотрубок в реакции жидкофазного восстановления.

Научная новизна:

- На стадии изготовления корундовых ВПЯМ методом дублирования полимерной структурообразующей матрицы определены условия образования тиксотропной корундовой суспензии (шликера), подтвержденные модельными представлениями о структуре корундовой суспензии.
- Впервые углеродные нанотрубки использованы в качестве активной подложки блочного высокопористого корундового носителя для создания развитой макропористой структуры и подготовки поверхности к однородному нанесению каталитически активного компонента.
- Определены параметры синтеза углеродных нанотрубок на поверхности корундового носителя методом каталитического пиролиза (масса катализаторов – инициаторов роста углеродных нанотрубок, время выдержки в токе водород-углеводородной смеси, расход водорода и углеводородов, температура).
- Обоснован способ получения блочного высокопористого палладийсодержащего катализатора ячеистой структуры на основе усовершенствованного корундового носителя с активной подложкой из углеродных нанотрубок для жидкофазного каталитического восстановления.

Практическая значимость работы:

- Разработаны практические рекомендации для стадии синтеза шликера: концентрация ПВС в шликере 1÷3% масс.; соотношение дисперсной фазы и

дисперсионной среды Т:Ж не менее 2,3:1; минимально допустимое значение предельного напряжения сдвига тиксотропной суспензии 14,0 Па; значение пластической вязкости тиксотропной суспензии не менее 0,13 Па·с.

- Сформулированы требования для обеспечения прочного сцепления активных подложек с поверхностью корундового носителя.
- Рекомендованы технологические параметры режимов нанесения активной подложки из углеродных нанотрубок на корундовый носитель в зависимости от его структурных параметров.
- Определены свойства нового синтезированного катализатора на основе корундового носителя с активной подложкой из углеродных нанотрубок: гидравлическое сопротивление, удельная внешняя поверхность, механическая прочность на сжатие и истирание, активность.
- Разработаны рекомендации по использованию нового блочного высокопористого палладийсодержащего катализатора ячеистой структуры в промышленных условиях процесса жидкофазного каталитического восстановления, подтвержденные экономической целесообразностью блочного высокопористого катализатора с активной подложкой из углеродных нанотрубок по сравнению с гранулированным палладийсодержащим катализатором за счет уменьшения потерь палладия.

Апробация работы: Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на IV, V, VI, VII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (МКХТ – 2008, МКХТ – 2009, МКХТ – 2010, МКХТ – 2011).

Публикации: По теме диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 3 в научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Подана заявка на изобретение № 2011121066 приоритет от 25.05.2011 «Способ изготовления высокопористых ячеистых керамических изделий».

Объем и структура работы: Диссертация состоит из введения, пяти глав, списка литературы и приложений. Работа изложена на 229 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц, 67 рисунков и 4 приложения. Список литературы включает 99 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные задачи работы, приведены научная новизна и практическая ценность работы, обоснован выбор направления исследований.

В главе 1 представлен аналитический обзор литературы (5 разделов). В первом разделе сформулированы основные требования к выбору катализаторов, а так же выделены свойства катализаторов, определяющие эффективность их применения. Во втором разделе рассмотрены современные промышленные катализаторы с точки зрения их пространственной структуры. Третий раздел посвящен технологии блочных катализаторов ячеистой структуры. Дана оценка различных методов развития внешней поверхности носителей катализатора. Большое внимание уделено использованию активных подложек различной химической природы, в том числе и состоящих из различных морфологических форм углерода. В четвертом разделе выполнено сравнение свойств и характеристик блочных катализаторов различной геометрической и химической структуры. Пятый раздел посвящен применению высокопроницаемых керамических материалов, носителей и катализаторов с высокоразвитой внешней поверхностью ячеистой структуры. В результате была сформулирована цель и поставлены основные задачи настоящей работы.

В главе 2 представлены результаты исследования реологических свойств корундовой суспензии (шликера), используемой при синтезе ВПЯМ методом шликерного литья в неактивную форму (дублированием структурообразующей полимерной матрицы).

В качестве дисперсной фазы для приготовления корундовых суспензий использовали шихту электроплавленного корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) марки F – 600 (инертный наполнитель) со спекающими добавками оксидов магния и титана. В качестве основного связующего использовали глинозем ГН-1 (размер частиц 2...4 мкм). Размер частиц приготовленной шихты – 24 мкм, что соответствует ГОСТ 28818-90. Насыпная плотность шихты, определенная пикнометрическим методом, составляет 1,935 г/см³. В качестве дисперсионной среды использовали водный раствор ПВС. Концентрацию раствора спирта варьировали в пределах 0...10% масс. таким образом, чтобы содержание ПВС в шликере составляло 1% масс., 2% масс. и максимально возможное при использовании 10% масс. раствора ПВС. Также готовили суспензию

на основе воды (0% масс. ПВС). Соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды Т:Ж изменяли от 2,3:1 до 3:1, соответственно. Выбор соотношения Т:Ж основан на двух критериях: устойчивости суспензии во времени и достаточной текучести (для пропитки матрицы ППУ). Реологические свойства приготовленных высококонцентрированных суспензий определяли на ротационном вискозиметре «Реотест-2.1», позволяющем измерять эффективную вязкость в диапазоне скоростей сдвига $0,02 \dots 1,3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. Были определены зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига и зависимости эффективной вязкости корундовой суспензии от скорости сдвига при различной концентрации ПВС в шликере, а так же для суспензий различной наполненности.

На основе данных реологических измерений определена прочность единичных контактов \bar{F}_1 , образующихся между частицами в дисперсных системах по модели, предложенной Е.Д. Яхниным. Диапазон \bar{F}_1 соответствует образованию коагуляционных контактов между частицами (сцепления частиц через прослойки жидкости). Особенностью коагуляционных структур является их обратимость – способность самопроизвольно восстанавливаться после механического разрушения, т.е. для них характерно явление тиксотропии. Для подтверждения тиксотропных свойств исследуемых суспензий снимали петлю гистерезиса – напряжений сдвига при возрастающей и уменьшающейся скорости сдвига. На рис. 1 представлена петля гистерезиса кривой течения одной из приготовленных суспензий. Кривые течения суспензий других составов имеют аналогичный характер.

Выполненные экспериментальные исследования реологических свойств шликеров для изготовления корундовых ВПЯМ методом дублирования полимерной структурообразующей матрицы позволяют рекомендовать:

- концентрацию ПВС в корундовом шликере 1...3% масс.
- соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды не менее 2,3:1.
- минимально допустимое значение предельного напряжения сдвига тиксотропной суспензии 14,0 Па;
- значение пластической вязкости тиксотропной суспензии не менее 0,13 Па·с.

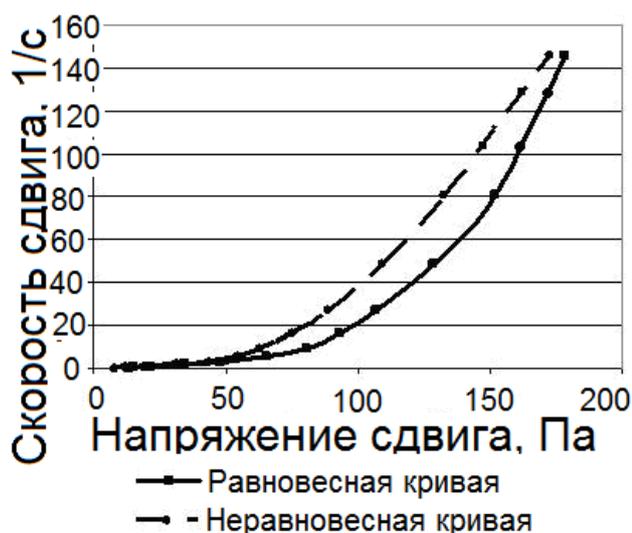


Рис. 1. Кривые течения корундового шликера (Т:Ж = 3:1; ПВС 1% масс. в шликере) при наложении и снятии нагрузки.

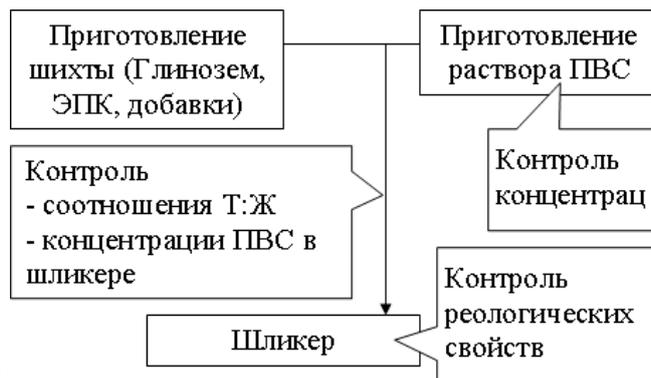


Рис. 2. Принципиальная блок-схема приготовления шликера на основе связующего – глинозема марки ГН-1.

С учетом данных рекомендаций предложена принципиальная блок-схема приготовления шликера на основе связующего – глинозема марки ГН-1 (рис. 2).

В главе 3 рассмотрена стадия изготовления высокопористого проницаемого ячеистого носителя, целью которой является придание поверхности носителя заданных свойств.

Для изучения свойств поверхности носителя предложено использовать физическую модель перемычки ВПЯМ – корундовую пластинку, изготовленную из шликера, отвечающего рекомендациям, изложенным в главе 2, литьем в полистирольную форму.

Проведено сравнение свойств (удельная поверхность, распределение пор по размерам, шероховатость) носителей, полученных с использованием активных подложек различной химической природы: первичной и активной подложки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, активных подложек из пиролитического углерода и углеродных нанотрубок.

Принципиальное отличие методики нанесения первичной и активной подложки из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заключается в выборе температурных режимов обжига: для получения активной подложки термообработка должна проводиться в интервале температур, при которых не происходит фазового превращения $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в другие морфологические формы Al_2O_3 .

Активную подложку из пиролитического углерода получали на поверхности корундовых пластинок путем пиролиза ПВС в интервале температур 350...550°C в инертной среде без доступа кислорода в течение 4 часов.

Углеродные нанотрубки на поверхности корундовой пластинки синтезировали методом каталитического пиролиза метана (или пропан-бутановой смеси). В качестве катализаторов роста углеродных нанотрубок использовали смесь оксидов кобальта, железа и алюминия.

Установлено, что для всех типов подложек, с увеличением массы активной подложки, нанесенной на поверхность корундовой пластинки, ее удельная поверхность (определенная методом низкотемпературной адсорбции азота на волюметрическом приборе Sorptomatic 1990 фирмы Thermo Electron Corporation) падает. На наш взгляд, это связано с перекрыванием (блокированием) пор, образующихся в слое активной подложки, при формировании мультислойных покрытий. При малой массе активной подложки (когда ее удельная поверхность максимальна), ее слоя оказывается недостаточно для существенного увеличения удельной поверхности корундовой пластинки.

Исследование распределения пор по размеру проводили методом ртутной порометрии (на порозиметрическом комплексе Pascal Thermo Electron Corp.). Установлено, что основная доля поверхности для всех типов образцов приходится на макропоры. На поверхности чистой корундовой пластинки можно выделить две области пор, вносящих приблизительно одинаковый вклад в поровое пространство: поры диаметром 1...5 мкм и 60...100 мкм (рис.3). Нанесение на поверхность корундового каркаса активных подложек приводит к формированию на поверхности образцов пор меньшего размера (рис.4).

Основная доля порового пространства образцов, модифицированных $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приходится на поры диаметром 0,1...4 мкм. С увеличением относительной массы активной подложки доля пор диаметром 1...10 мкм уменьшается, а распределение пор становится более широким.

Размер пор образцов с различным количеством «высаженных» углеродных нанотрубок колеблется в пределах от 0,01 до 60...100 мкм. На всех образцах выделяется область пор с размером 2...3 мкм и с относительным объемом пор

15...24%, что позволяет эту область пор отнести к макропористой структуре поверхности каркаса. В образце с наибольшей массой высаженных углеродных нанотрубок распределение пор смещается в область макропористости с диаметром пор 8...60 мкм (2% относительный объем). Макропористость развивается за счет конечного размера углеродных нанотрубок, образующих своеобразный коридор из пор – широкие сквозные поры для свободного переноса реагентов в поверхностном слое углеродных нанотрубок.

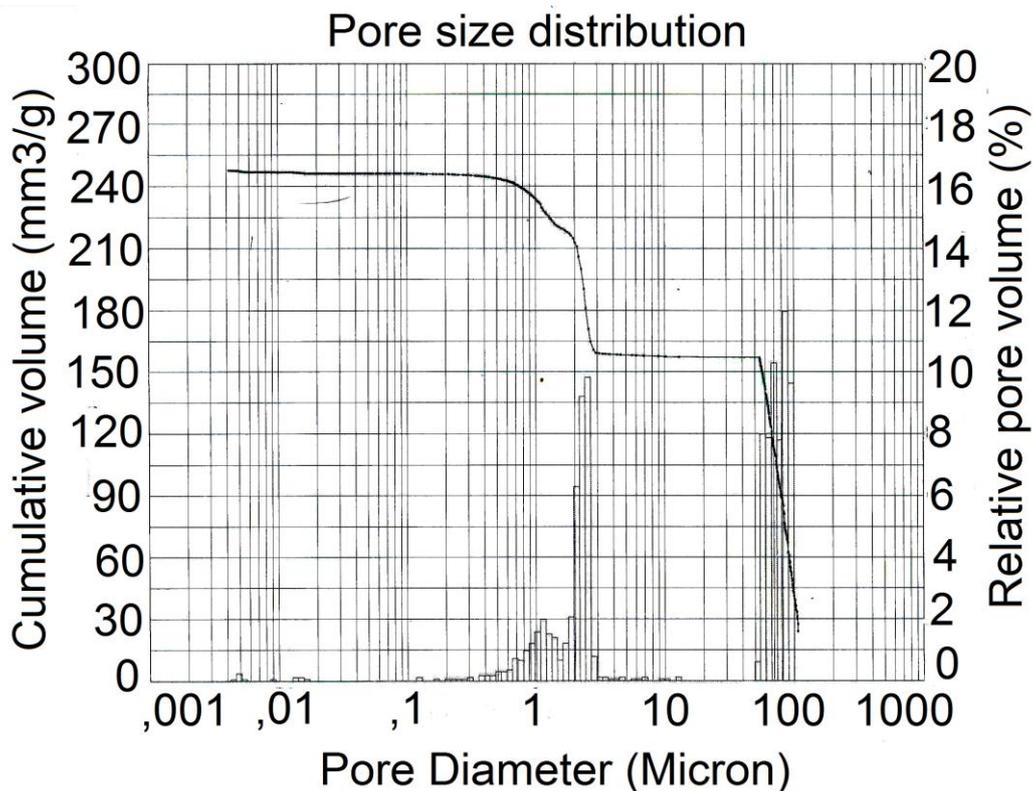


Рис. 3. Распределение пор по размерам на поверхности корундовой пластинки

Основной вклад в поровое пространство поверхности образцов, модифицированных пиролитическим углеродом, вносят поры диаметром 1...8 мкм. Для образца с наибольшей массой высаженного пироуглерода распределение пор имеет бимодальный характер: выделяется зона пор 80...100 мкм, характерная и для других образцов с большой массой активной подложки.

Следует отметить, что по сравнению с образцами, модифицированными γ - Al_2O_3 и пиролитическим углеродом, образцы с нанесенными углеродными нанотрубками имеют более узкое распределение пор размером 1...10 мкм.

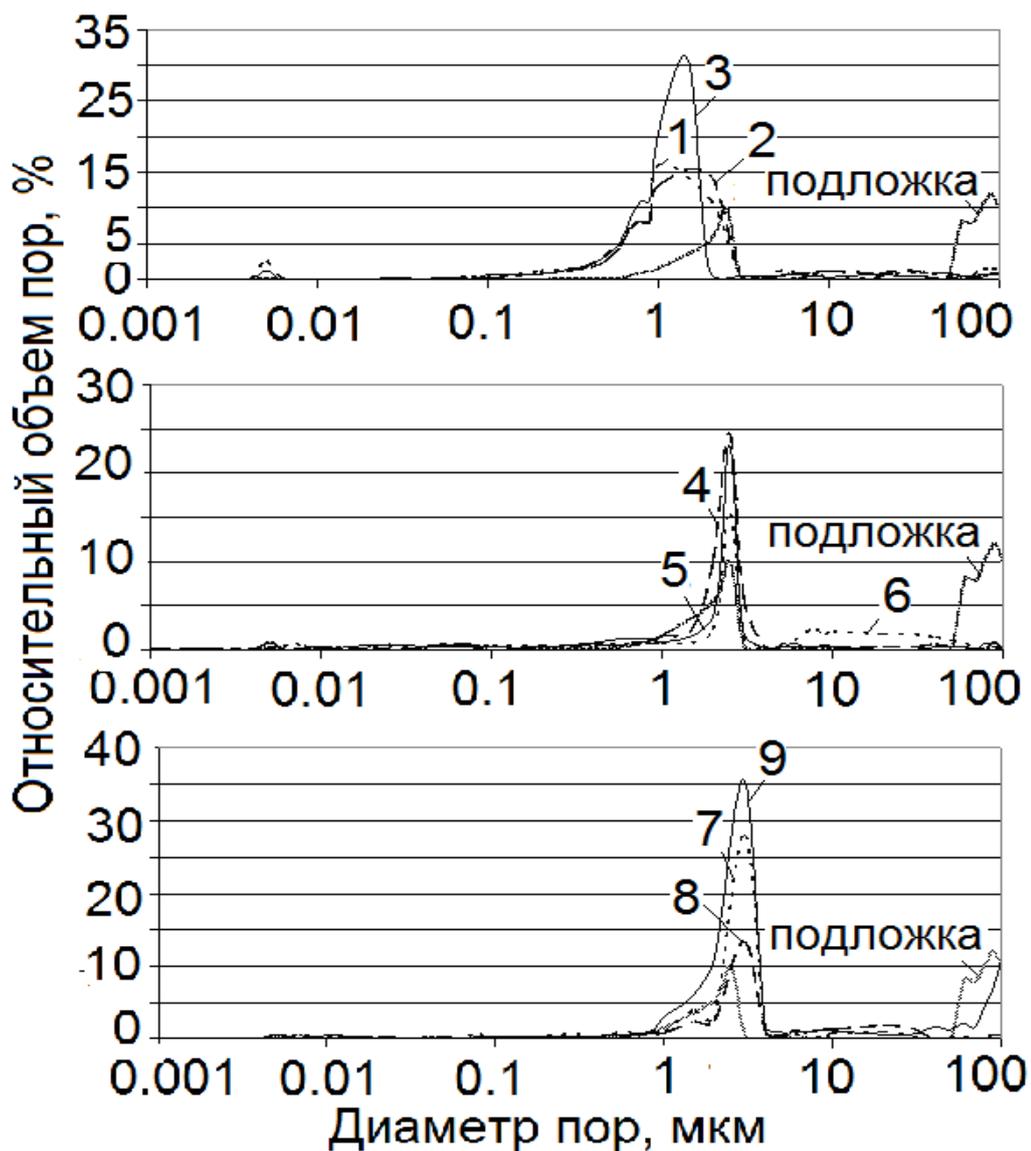


Рис. 4. Распределение пор по размерам для чистой корундовой пластинки (подложка) и образцов, модифицированных активной подложкой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (№ 1 – 3), углеродными нанотрубками (№ 4 – 6), пиролитическим углеродом (№ 7 – 9)

Полученные экспериментальные данные удельной поверхности плоских образцов, моделирующих перемычки каркаса, были сопоставлены с результатами удельной поверхности блочных корундовых ВПЯМ и носителей на их основе с различными подложками, полученных методами ртутной порометрии и БЭТ (табл. 1).

Как видно из табл. 1 удельная поверхность пластинок сопоставима с удельной поверхностью блоков, рассчитанной по цилиндрической модели пор.

Таблица 1.

Экспериментальные данные по определению удельной поверхности корундовых блоков и плоских корундовых образцов, модифицированных различными подложками

		блок [литературные данные]				пластинка (модель перемычки ВПЯМ) (метод БЭТ)									
№ образца		1	2	3	4	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Подложка		α - Al_2O_3	первич. γ - Al_2O_3	актив. γ - Al_2O_3	Спиро	первич. γ - Al_2O_3	активн. γ - Al_2O_3			углеродн. нанотрубки			пиролитич. углерод		
Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Метод БЭТ	45,0	23,0	8,8	16,3	1,461	4,778	13,519	9,345	4,807	7,373	4,121	3,866	10,079	6,148
	Ртутная порометрия (цилиндр. модель пор)	0,3	6,3	7,5	10,3										

Шероховатость поверхности корундового каркаса играет большую роль в дальнейшем закреплении на поверхности корундового каркаса активных подложек различной химической природы, а затем каталитически активных компонентов.

Профили шероховатости поверхности образцов, модифицированных указанными активными подложками, приведены на рис. 5. Корундовая пластинка представляет собой предельный случай корундового каркаса в ряду каркасов различной структуры, в котором нет макротрещин, образующихся в процессе выгорания полимерного материала. Однако даже поверхность корундовых пластинок неоднородна и имеет различные дефекты. Судя по всему, именно дефекты поверхности (впадины, выпуклости, вакансии) наряду с химическим сродством первичной подложки γ - Al_2O_3 (а затем и активной подложки γ - Al_2O_3) к корундовой пластинке, обеспечивает прочность сцепления подложки с каркасом.

Нанесение на корундовый образец первичной подложки γ - Al_2O_3 привело к структурному изменению поверхности образца: макропоры заполняются слоем оксидов алюминия, происходит «сглаживание» грубых дефектов поверхности, что должно обеспечивать улучшение прочностных характеристик модифицированного образца по сравнению с исходным корундовым образцом.

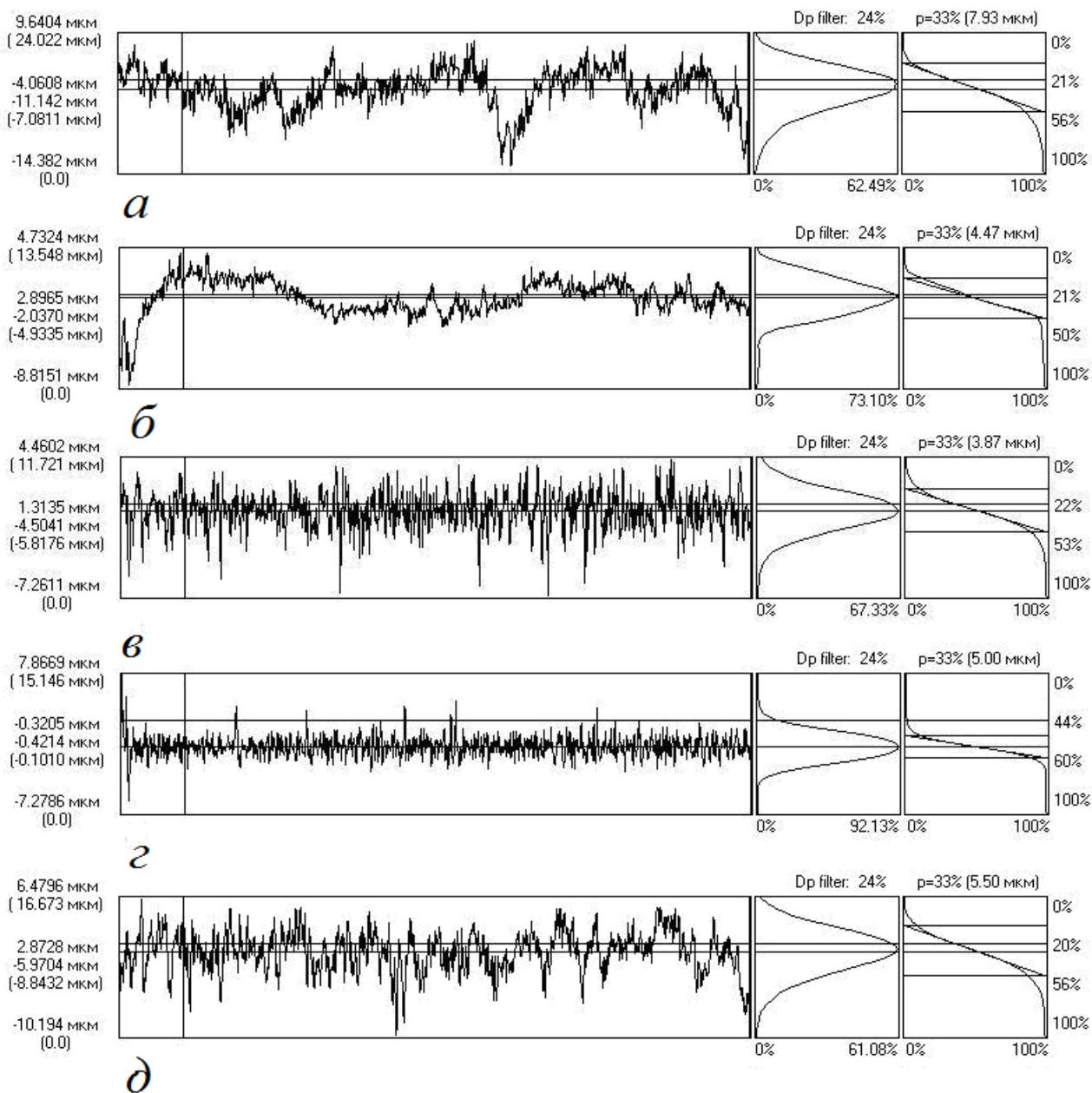


Рис. 5. Профили шероховатости поверхности корундовой пластинки (а) и пластинок, модифицированных: первичной подложкой γ - Al_2O_3 (б), активной подложкой γ - Al_2O_3 (в), углеродными нанотрубками (г), пиролитическим углеродом (д).

Результаты исследования шероховатости поверхности при нанесении на α - Al_2O_3 первичной подложки из алюмозоля, а впоследствии углеродных нанотрубок, убедительно доказывают более однородное распределение дефектов на поверхности, тем самым, улучшается текстура поверхностного слоя подложки, а впоследствии обеспечивается равномерное высаживание каталитически активного компонента на носитель.

Нами было сделано предположение, что при нанесении катализатора роста углеродных нанотрубок на корундовый каркас, зерна оксидов металлов (кобальта, железа, алюминия) закрепляются во впадинах поверхности корундового каркаса (см. рис. 5б) вместе с растущими на них углеродными нанотрубками, имеющими в своей конфигурации спиралевидные и прямые участки. Таким образом, сцепление активной подложки из углеродных нанотрубок с поверхностью корундового каркаса обеспечивается шероховатостью поверхности каркаса.

Нанесение активной подложки из углеродных нанотрубок приводит к более равномерному (рис. 5г) распределению дефектов на поверхности корундового каркаса. За счет этого при нанесении активного каталитического компонента обеспечивается однородное распределение его на поверхности носителя.

В главе 4 описана методика синтеза блочного высокопористого катализатора ячеистой структуры на основе корундового носителя (диаметр ячейки $d_j = 3,0$ мм, порозность $\varepsilon = 0,85$) с активной подложкой из углеродных нанотрубок. Рекомендованы следующие параметры технологического режима синтеза активной подложки из углеродных нанотрубок на поверхности блочных высокопористых проницаемых ячеистых корундовых образцов в трубчатом реакторе ($d = 60$ мм) с обогревом:

1. На образцы наносить катализаторы роста углеродных нанотрубок методом пропитки из раствора: $\text{Al}(\text{NO}_3)_2 - 0,034$ моль/л; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 - 0,034$ моль/л; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - 0,0086$ моль/л.
2. Сушку образцов после нанесения катализаторов роста углеродных нанотрубок проводить при температуре 130 °С в течение одного часа; затем прокалывать при температуре 400 °С в течение одного часа.
3. Соотношение H_2 : (смесь углеводородов) в трубчатом реакторе с обогревом поддерживать 1:1.
4. Время выдержки образцов в токе водород – углеводородной смеси не менее 40 минут при температуре 700 °С.

Проведена оценка прочностных характеристик полученного носителя. Прочность на сжатие корундовых образцов ВПЯМ, приготовленных с соблюдением рекомендаций, приведенных в главах 2 и 3, составляет $1,4 \dots 1,8$ МПа. Несоблюдение

их при изготовлении корундовых ячеистых материалов приводит к существенной потере прочности блоков: для таких образцов предел прочности на сжатие составляет 0,025...0,028 МПа.

Модификация корундового каркаса слоем углеродных нанотрубок приводит к увеличению предела прочности на сжатие образцов, приготовленных даже с несоблюдением рекомендаций, разработанных в главах 2 и 3, более чем в 3 раза, подтверждая сделанное нами предположение об увеличении прочности носителей при их модификации активной подложкой из углеродных нанотрубок.

В главе 5 представлены экспериментальные данные испытаний в манометрическом реакторе синтезированного палладийсодержащего катализатора ячеистой структуры с активной подложкой из углеродных нанотрубок в жидкофазной реакции восстановления ТНБА водородом. Дана оценка эффективности работы синтезированного катализатора с активной подложкой из углеродных нанотрубок по сравнению с промышленным порошковым катализатором марки НПФ-1 и палладийсодержащим катализатором ячеистой структуры с активной подложкой из пироуглерода. Проведение процесса восстановления ТНБА водородом на катализаторе с активной подложкой из углеродных нанотрубок позволяет получить более чистый продукт, уменьшить продолжительность реакции, увеличить срок службы катализатора.

Представлены расчеты эксплуатационных характеристик (гидравлическое сопротивление, удельная внешняя поверхность, прочность на истирание) синтезированного катализатора. Гидравлическое сопротивление слоя ячеистого катализатора ($d_{я} = 3,0$ мм) в жидкофазном процессе рассчитывали по инерционной составляющей модифицированного уравнения Эргана.

Приведены расчеты удельной внешней поверхности, представляющей собой внешнюю поверхность материала, находящегося в единице объема, занятого катализаторным слоем (см. рис. 6). Показано, что удельная внешняя поверхность катализаторного слоя ячеистой структуры, рассчитанная по зависимости, предложенной Пенгом и Ричардсоном, имеет наибольшее значение по сравнению с организованным катализаторным слоем (сотовая структура) и с неорганизованным катализаторным слоем (гранулы в слое насыпаны «внавал»), что свидетельствует о

большой компактности блочного катализатора ячеистой структуры. Изменение размера первичного структурного параметра (эквивалентного диаметра гранулы, ячейки, соты) оказывает большое влияние на изменение удельной внешней поверхности катализаторного слоя, особенно в диапазоне изменения $d_{\text{э}} = 1,0 \dots 3,0$ мм.

Синтезированный палладийсодержащий катализатор был испытан на прочность на сжатие после проведения серии из трех опытов восстановления ТНБА без промежуточной регенерации. Установлено, что в условиях эксплуатации катализатора в манометрическом реакторе (частота колебаний) потеря прочности на сжатие составила менее 10% для образцов, участвовавших в реакции, по сравнению с образцами, не принимавшими участия в эксперименте.

Определена механическая прочность на истирание, которая, в условиях эксплуатации в манометрическом реакторе (частота колебаний), составила менее 1% за три последовательных опыта без промежуточной регенерации катализатора.

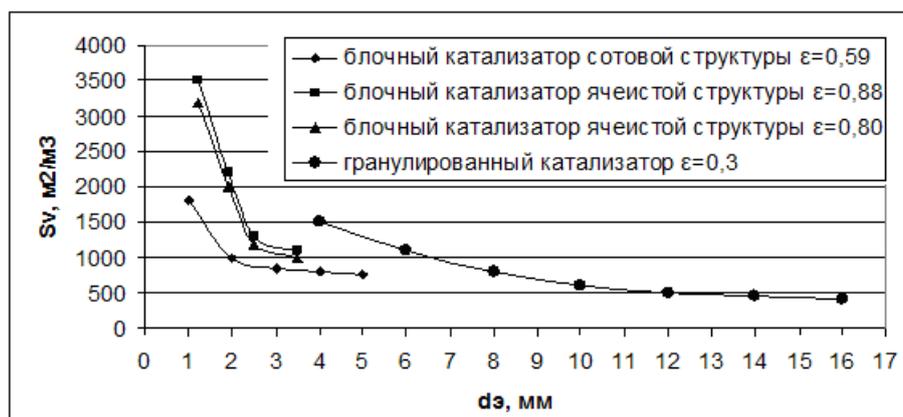


Рис. 6. Зависимость удельной внешней поверхности катализатора, находящегося в единице объема, занятого катализаторным слоем от эквивалентного диаметра гранулы, ячейки, соты.

Предложена технологическая схема непрерывного действия с использованием блочного высокопористого катализатора ячеистой структуры с активной подложкой из углеродных нанотрубок для процесса жидкофазного восстановления ТНБА водородом.

Основные выводы по диссертационной работе

1. Экспериментально и с использованием модельных представлений установлено, что для корундового шликера составов Т:Ж=2,3:1...3:1 и концентрации ПВС в шликере 1...3 % масс. сохраняется тиксотропность. Стадия приготовления

шликера модифицирована в соответствии с рекомендациями, позволяющими однозначно получать тиксотропные суспензии.

2. Предложен подход к рассмотрению свойств поверхности корундовых ячеистых материалов, основанный на модельных образцах перемычки – корундовых пластинках. Разработаны методики нанесения активных подложек ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, из пиролитического углерода, из углеродных нанотрубок) на поверхность модельных образцов перемычки ВПЯМ
3. Проведены исследования поверхности модельного образца корундового каркаса (пластинки) и носителей на его основе различными физическими методами (адсорбция азота, БЭТ, ртутная порометрия, сканирующая микрофотография, контактный метод измерения шероховатости, спектральный анализ). Модифицирование поверхности корундового материала углеродными нанотрубками приводит к значительному улучшению текстуры поверхности.
4. Предложен механизм сцепления активных подложек различной химической природы с поверхностью корундового каркаса. Показано, что основополагающую роль в обеспечении прочного сцепления каталитически активного компонента и активных подложек с поверхностью корундового каркаса играет шероховатость поверхности.
5. Разработана методика и определены режимы синтеза блочного высокопористого проницаемого ячеистого носителя с активной подложкой из углеродных нанотрубок для образцов с различными структурными характеристиками (порозностью и диаметром ячеек).
6. Разработана методика нанесения каталитически активного компонента – палладия на высокопроницаемый пористый ячеистый носитель с активной подложкой из углеродных нанотрубок.
7. Определены эксплуатационные характеристики блочного катализатора ячеистой структуры с активной подложкой из углеродных нанотрубок (гидравлическое сопротивление и удельная внешняя поверхность в зависимости от структурных характеристик блока, прочность на сжатие и истирание).
8. Выполнена сравнительная оценка активности синтезированного блочного палладийсодержащего катализатора с активной подложкой из углеродных

нанотрубок, палладийсодержащих катализаторов других геометрических форм (гранулированный катализатор 4,0% масс. Pd/ γ -Al₂O₃, промышленный порошок катализатор марки НПФ-1) и блочных палладийсодержащих катализаторов с активными подложками другой химической природы (γ -Al₂O₃, пиролитический углерод) в реакции восстановления ТНБА. Для действующих производств экономический эффект от внедрения блочного высокопористого палладийсодержащего катализатора ячеистой структуры с активной подложкой из углеродных нанотрубок составляет, по оценочным расчетам, около 17% по сравнению с существующей технологической схемой производства.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Игнатенкова В.В. Блочные высокопористые ячеистые материалы с углеродным покрытием/ В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, А.И. Козлов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2008. – Т. XXII, № 2. С. 75 – 78.
2. Игнатенкова В.В. Реологические свойства корундового шликера/ В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, В.Н. Грунский, И.А. Белова, Е.С. Лукин// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2009. – Т. XXIII, № 2. С. 77 – 80.
3. Игнатенкова В.В. Влияние химического состава корундовой суспензии на ее реологические свойства/ В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, В.Н. Грунский, И.А. Белова, Е.С. Лукин// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2009. – Т. XXIII, № 2. С. 81 – 84.
4. Игнатенкова В.В. Удельная поверхность углерод-керамических блочных носителей/ В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2010. – Т. XXIV, № 2. С. 18 – 22.
5. Игнатенкова В.В. Удельная внешняя поверхность блочных высокопористых проницаемых ячеистых материалов / В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2010. – Т. XXIV, № 2. С. 13 – 17.

6. Игнатенкова В.В. Состояние внешней поверхности блочных носителей / В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2010. – Т. XXIV, № 2. С. 8 – 12.
7. Игнатенкова В.В. Модификация поверхности корундового носителя углеродными нанотрубками / В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2010. – Т. XXIV, № 2. С. 23 – 25.
8. Игнатенкова В.В. Влияние активных подложек на распределение пор ВПЯМ / В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2011. – Т. XXV, № 1. С. 108-111.
9. Игнатенкова В.В. Удельная поверхность блочных керамических носителей, модифицированных углеродными нанотрубками / В.В. Игнатенкова, А.В. Беспалов, Ю.В. Гаврилов, В.Н. Грунский// Успехи в химии и химической технологии. Сборник науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2011. – Т. XXV, № 1. С. 111-115.
10. Игнатенкова В.В., Беспалов А.В., Грунский В.Н., Белова И.А. Реологические свойства корундового шликера для изготовления ячеистых материалов // Химическая промышленность *сегодня*. 2011. № 1. С.13-17.
11. Игнатенкова В.В., Беспалов А.В., Гаврилов Ю.В., Грунский В.Н. Шероховатость поверхности носителей блочных катализаторов // Естественные и технические науки. 2011. № 2. С. 260-264.
12. Игнатенкова В.В., Беспалов А.В., Грунский В.Н. К расчету удельной внешней поверхности катализаторных слоев различной структуры // Энциклопедия инженера химика. 2011. № 5. С.37-39.
13. Грунский В.Н., Беспалов А.В., Новоселов А.С., Кузнецов Л.А., Игнатенкова В.В. Развитие и модифицирование внешней поверхности высокопористых проницаемых носителей ячеистой структуры // Химическая технология. 2011. № 10. С.620-627.

Подписано в печать:

Заказ № Тираж - экз.
Печать трафаретная. Объём: 1 усл. п.л.
Типография «»
ИНН