

## BENZENE CLEANING CONTAMINATED SOILS WITH SORBENTS

E.O. Doszhanov, B.E. Orynbaev, K.K. Kudaibergenov, E.K. Ongarbaev, A.A. Zhubanova, Z.A. Mansurov

*The influence of sorbents on the contaminated soil with addition of benzene. Observed sorption ability of active sorbents in the process of absorption of oil products in the soil. As a result of absorption of hydrocarbons in the soil is installed oil sorption activity sorbents.*

УДК 547.211:542.943

## МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА

К. Досумов, С.А. Тунгатарова\*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан, [dossumov50@mail.ru](mailto:dossumov50@mail.ru)

\*АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», Алматы, Казахстан, [tungatarova58@mail.ru](mailto:tungatarova58@mail.ru)

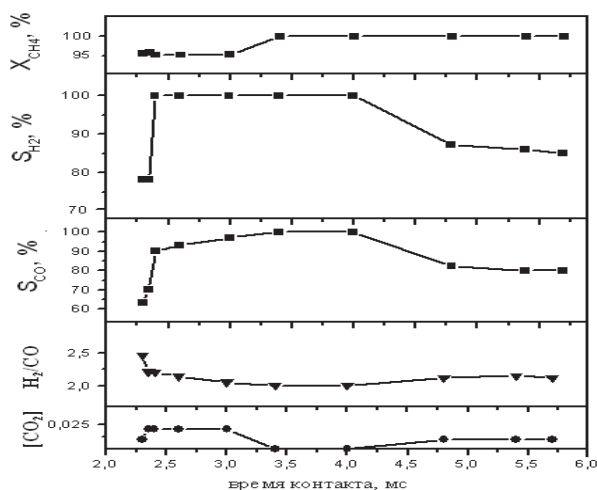
*Разработаны новые стабильные термоустойчивые высокоэффективные катализаторы нового поколения для селективного получения синтез-газа из метана, выявлена взаимосвязь физико-химических характеристик катализаторов с их каталитическими свойствами и предложен механизм осуществления процесса.*

В течение последних 10-15 лет в катализе огромное внимание уделяется процессам получения синтез-газа реакцией селективного каталитического окисления (СКО) метана и других алканов. Из анализа литературных данных за последние годы высокую активность и эффективность работы катализаторов при объемных скоростях от 500 до 900 тысяч час<sup>-1</sup> обеспечивают в основном образцы на основе благородных металлов. Самыми лучшими из них являются Rh и смешанные катализаторы на основе благородных металлов, на которых обеспечивается полное превращение метана в синтез-газ в течение длительного периода времени без потери активности по сравнению с оксидными и перовскитными катализаторами без активации благородными металлами. Нами проведены исследования низкопроцентных наноразмерных Pt-Ru и NiCuCr катализаторов в указанных процессах.

Проведено определение состава активной фазы катализатора исследованием окисления 1,6% CH<sub>4</sub> в присутствии 0,8% O<sub>2</sub> при 1173 К и малом времени контакта. Установлено, что из серии Pt, Ru и Pt-Ru катализаторов с различным соотношением элементов только при атомном соотношении Pt-Ru = 2 : 1, 1 : 1 (0,68 ат.% Pt-0,32 ат.% Ru, 0,55 ат.% Pt-0,45 ат.% Ru) процесс протекает полностью (X<sub>CH<sub>4</sub></sub> = 100%) с образованием синтез-газа без побочных продуктов (H<sub>2</sub>/CO = 2,0) с высокой S<sub>H<sub>2</sub></sub> и S<sub>CO</sub> (100%).

Для Pt-Ru (2 : 1, 1 : 1) катализаторов установлено, что реакция СКО CH<sub>4</sub> протекает по прямому маршруту. Подтверждением прямого маршрута СКО CH<sub>4</sub> является обнаруженная нами слабая зависимость X<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>H<sub>2</sub></sub> и S<sub>CO</sub> при варьировании времени контакта от 4,0 до 2,6 мс, рисунок 1.

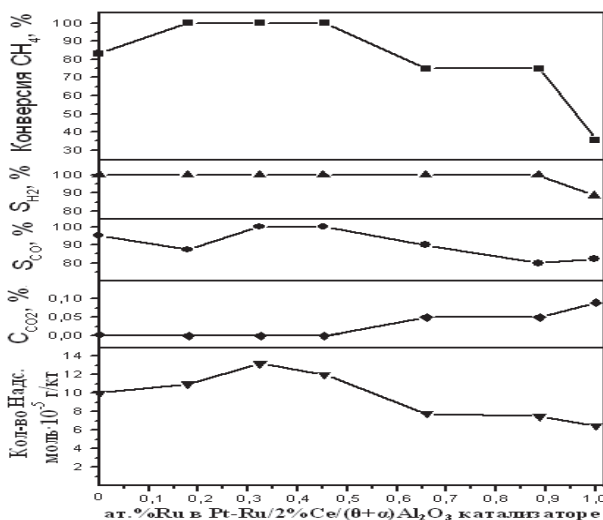
На разработанных составах катализаторов определен характер адсорбции водорода при варьировании температуры адсорбции, соотношении элементов, концентрации металлов на носителе от 1,0 до 0,05 вес.% при соотношении Pt-Ru ~ 2 : 1. Показано, что адсорбция водорода на Pt<sup>0</sup>, Ru<sup>0</sup>, Pt-Ru на 2%Ce/(θ+α)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах проходит в виде 4 форм, т.е. двух молекулярных форм H<sub>2</sub>адс. и H<sub>2</sub><sup>+</sup>адс., Надс. и атомарного водорода (T<sub>дес</sub> > 873К), связанного с окисленными ионами Pt и Ru, образовавшими при прогреве химические соединения с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CeAlO<sub>3</sub>. Это заключение подтверждается также результатами ЭМ исследований с микродифракцией электронов Pt, Ru и Pt-Ru катализаторов на 2%Ce/(θ+α)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, восстановленных в H<sub>2</sub> при 573 К и после использования в реакции СКО метана в синтез-газ.



$T = 1173 \text{ K}$ ,  $T_{\text{восст.}} = 1173 \text{ K}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1,6 : 0,8 : 97,6, \%$ ,  $\tau = 0,004 \text{ с}$ ,  $V = 1560-630 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}$ .

Рисунок 1 - Влияние времени контакта на СКО метана в синтез-газ на восстановленном 1,0% Pt-Ru/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

Результаты исследования адсорбции водорода на Pt-Ru катализаторах разного состава сопоставлены с данными об их активности и селективности в реакции прямого СКО метана в синтез-газ, протекающего за счет диссоциации CH<sub>4</sub> на C<sup>x</sup> и Надс. Из рисунка 2 видно, что на Pt-Ru катализаторах, содержащих 0,32 и 0,45 ат.% Ru (Pt-Ru = 2 : 1, 1 : 1), способных адсорбировать наибольшее количество атомарного водорода III формы на Pt<sup>0</sup>, Ru<sup>0</sup>, кластерах Pt-Ru, происходит 100%-ное превращение метана в синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub> : CO = 2 : 1 при миллисекундных временах контакта со 100%-ной селективностью по CO и H<sub>2</sub>.



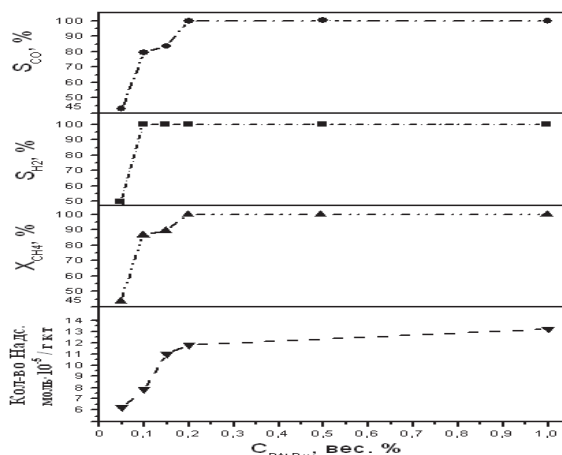
$T = 1173 \text{ K}$ ,  $T_{\text{восст.}} = 1173 \text{ K}$ ,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{Ar} = 1,6 : 0,8 : 97,6, \%$ ,  $\tau = 0,004 \text{ с}$ ,  $V = 9 \cdot 10^5 \text{ ч}^{-1}$ .

Рисунок 2 - Влияние состава восстановленных 1%-ных Pt-Ru/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов на конверсию и селективность, а также содержание Надс. III формы ( $T_{\text{восст.}} = 773 \text{ K}$ ) в СКО метана

При уменьшении количества Надс. число мест для его адсорбции на Pt либо Pt-Ru контактах, а также скорость и селективность по CO процесса СКО понижались с увеличением содержания Ru. Предполагается, что в смешанных Pt-Ru контактах с 0,32 и 0,45 ат.% Ru имеется более высокая концентрация поверхностных атомов на Pt<sup>0</sup> и Ru<sup>0</sup>, Pt-Ru кластерах, способных прочно взаимодействовать с CH<sub>4</sub> и обеспечивать его диссоциацию на атомарный водород и углерод согласно прямому маршруту СКО метана. Немаловажное значение приобретает факт образования в указанных контактах не только Pt<sup>0</sup>, Ru<sup>0</sup> (3-10нм), но и кластеров Pt-Ru. Наличие кластеров Pt-Ru может значительно облегчить взаимодействие CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> из-за возможной раздельной адсорбции и активации компонента на разных частях кластера: CH<sub>4</sub> на Pt<sup>0</sup>, кислорода на Ru<sup>0</sup>, а также из-за того, что в

кластерах обмен и передача электронов протекает с высокими скоростями даже при миллисекундных временах контакта 2,6 - 4,0 мс. Положительная роль образующихся атомов Надс. в повышении скорости СКО метана на Pt-Ru катализаторах (0,32 ат.% Ru) на носителе проявилась при изучении влияния содержания суммы элементов.

Показано, что Pt и Pt-Ru контакты (Pt-Ru = 2 : 1, 1 : 1), на которых достигается максимальное 95,0 - 100% превращение метана, после диссоциации метана способны адсорбировать на своей поверхности большее количество прочносвязанного водорода III формы, чем контакты с содержанием > 0,5% Ru. В согласии с этим находятся результаты сравнения параметров СКО CH<sub>4</sub> (X<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>CO</sub>, S<sub>H<sub>2</sub></sub>) при уменьшении содержания металлов в более низкопроцентных контактах с количеством прочносвязанного Надс., рисунок 3.



T = 1173 K, T<sub>восст.</sub> = 1173 K, CH<sub>4</sub>: O<sub>2</sub>: Ar = 1,6 : 0,8 : 97,6, %, τ = 0,004 с, V = 9·10<sup>5</sup> ч<sup>-1</sup>

Рисунок 3 - Влияние суммарного содержания металлов в Pt-Ru(2:1)/2%Ce/(θ+α)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах на конверсию, селективность и содержание Надс в СКО метана

Видно, что по мере увеличения концентрации суммы Pt-Ru (Pt-Ru = 2 : 1) с 0,05 до 0,2% параллельно возрастает как X<sub>CH<sub>4</sub></sub>, S<sub>H<sub>2</sub></sub> и S<sub>CO</sub>, так и количество атомарно адсорбированного водорода.

Экспериментальным путем установлено, что разработанные высокоактивные и селективные катализаторы могут использоваться не только в реакции СКО, но и в процессах паровой и парокислородной конверсии метана, таблица 1.

Таблица 1 - Окислительное превращение метана на 0,2-1,0 % Pt-Ru /2%Ce/(θ+α)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. катализаторе в селективном каталитическом окислении, парокислородной и паровой конверсии метана

Процесс	Исходная концентрация CH <sub>4</sub> , %	Т, К	V, ч <sup>-1</sup>	Содержание продуктов реакции на выходе, %			X <sub>CH<sub>4</sub></sub> , %	H <sub>2</sub> /CO
				C <sub>CH<sub>4</sub></sub>	C <sub>H<sub>2</sub></sub>	C <sub>CO</sub>		
СКО	2,0	1173	9·10 <sup>5</sup>	0	4,0	2,0	100	2,0
ПКК	2,0	1123	9·10 <sup>5</sup>	0	6,0	2,0	100	3,0
ПКК	2,0	1073	1·10 <sup>5</sup>	0	6,0	1,5	100	4,0
ПК	4,0	1123	7·10 <sup>5</sup>	0	12,0	1,1	100	11,0

Примечание - V = 1-9·10<sup>5</sup> ч<sup>-1</sup>, τ = 0,004-0,04 с.

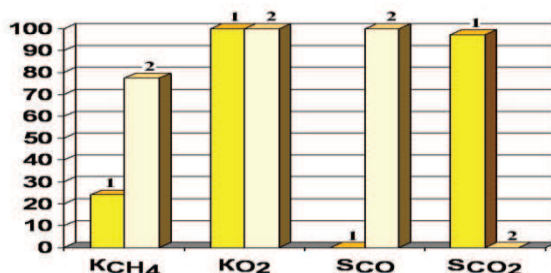
Таким образом, найдены оптимальные условия превращения метана в синтез-газ в процессах СКО, ПКК и ПК при высоких объемных скоростях и малом времени контакта со 100% превращением исходного метана.

Показано, что в процессах СКО и ПКК получены практически близкие результаты по водороду и СО при 1173К, однако при 1123К процесс ПКК несколько выигрывает по показателям селективности по СО, т.е. процесс парокислородной конверсии имеет более широкий температурный интервал.

С применением ряда физико-химических методов были установлены оптимальные условия получения и предварительной обработки катализатора 9%NiCuCr/2%Ce/(θ+α)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для селективного

окисления метана в синтез-газ. Эти условия включают пропитку модифицированного носителя водными растворами солей нитратов металлов, сушку, последующий прогрев на воздухе при 873 К, а затем при 1173 К в течение 1 ч при каждой температуре и восстановление смесью  $H_2$ -Ar в течение 1 ч при 1173 К. Вначале образуются наночастицы оксидов Ni, Cu и их смеси (диаметр частиц от 20 до 100 Å), которые при высокотемпературном прогреве частично превращаются в  $CeO_2$  и более крупные смешанные оксиды никеля с хромом, церия с медью, меди с хромом, а также алюминаты никеля и меди. В ходе реакции при 1173 К оксиды Cu и Ni восстанавливаются водородом, образуя наночастицы  $Ni^0$ ,  $Cu^0$ , а также их сплава  $NiCu_{3,8}$  ( $d = 2,08, 1,08$  и  $1,27$  Å соответственно) в виде рыхлой поликристаллической пленки. На поверхности образовавшегося  $\alpha-Al_2O_3$  присутствуют также полупрозрачные частицы  $Ce_6O_{11}$  (50–60 Å) и более крупные плотные смешанные фазы. Катализатор сохраняет свой фазовый состав и в процессе селективного окисления метана с образованием синтез-газа.

На рисунке 4 представлены данные по влиянию температуры восстановления 9%NiCu<sub>3</sub>Cr<sub>0,1</sub>/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора в смеси  $H_2 : Ar = 40 : 60$  при  $\tau = 2$  мс. Видно, что восстановление при 1073К приводит к селективному образованию CO, водород в продуктах не обнаружен. Только при восстановлении при 1173К образуется синтез-газ с соотношением  $H_2 : CO = 1,9$  без примеси CO<sub>2</sub>.

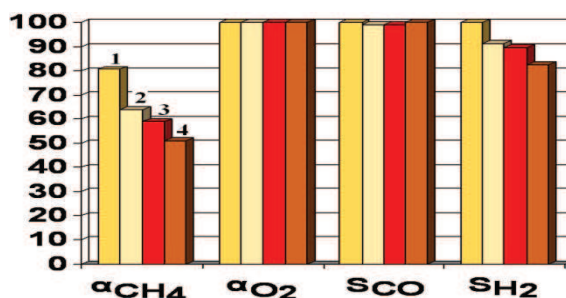


1 – 1073 К, 2 – 1173 К.

Рисунок 4 - Влияние температуры восстановления 9%NiCu<sub>3</sub>Cr<sub>0,1</sub>/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в смеси  $H_2 : Ar = 40 : 60$ ,  $\tau = 2$  мс ( $W = 1,8 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>),  $CH_4 : O_2 = 2$ ,  $T = 1173$  К

Преобразование алюминатов Ni и Cu в металлические частицы и образование кластеров NiCu<sub>3,8</sub> под воздействием  $H_2$  и  $CH_4$  подтверждено методами ТПВ и ЭМ с микродифракцией электронов. На образование сплава Ni–Cu на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в восстановительной атмосфере при разложении  $CH_4$  указывается и в ряде других работ. Ведущую роль в процессе восстановительного разложения Ni(Cu)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> играет, вероятно, медь, которая восстанавливается и окисляется легче, чем никель и другие элементы. Ранее было найдено, что промотирование катализатора Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> палладием предотвращает образование CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> как в восстановительной ( $H_2$ , CO), так и в окислительной среде. Методом EXAFS показано, что это происходит благодаря образованию на поверхности кластеров CoPd и смешанных оксидов.

Установлены оптимальные условия селективного окисления  $CH_4$  на восстановленном катализаторе 9%NiCuCr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в разбавленных смесях с O<sub>2</sub> и Ar с образованием синтез-газа:  $T=1173$  К,  $CH_4/O_2 = 2 : 1$  (рисунок 5),  $\tau = 2,35$ – $3,27$  мс,  $V = (1,17$ – $1,53) \times 10^6$  ч<sup>-1</sup>. При этом степень превращения метана достигает 88–100%, а селективности образования CO и  $H_2$  – 99,6–100 и 99,0–100% соответственно, образуются также следы CO<sub>2</sub> (0,005%). Из рисунка видно, что при соотношении  $CH_4 : O_2 = 2$  возможно получение синтез-газа оптимального состава  $H_2/CO = 2,0$ , в остальных случаях из-за недостатка  $H_2$  в продуктах соотношение  $H_2/CO$  находится в пределах 1,65–1,84.

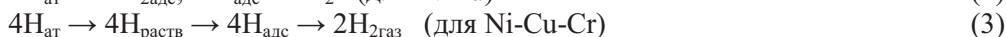


1 –  $CH_4 : O_2 = 2$ , 2 -  $CH_4 : O_2 = 2,6$ , 3 -  $CH_4 : O_2 = 2,8$ , 4 -  $CH_4 : O_2 = 3,8$ .

Рисунок 5 - Влияние соотношения  $CH_4 : O_2$  на окисление  $CH_4$  при 1173 К на 9%NiCuCr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после восстановления при 1173 К 1 ч,  $\tau = 2$ - $2,4$  мс ( $V = 1,81$ - $1,5 \cdot 10^6$  ч<sup>-1</sup>)

Катализатор не снижает своей активности в течение 170 ч, отложение углерода на поверхности не наблюдается. По эффективности и производительности катализатор 9%NiCuCr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> близок к катализаторам NiCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiNiLa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-контактам, промотированным благородными металлами. Это свидетельствовало о перспективности дальнейшего исследования его стабильности в реакции селективного окисления метана с применением более концентрированных смесей CH<sub>4</sub>. Полученные в последние годы результаты позволили полагать, что реакцию селективного окисления метана можно, очевидно, проводить как индивидуально, используя в качестве окислителя O<sub>2</sub>, так и совмещая ее с паровой конверсией на пористых блочных носителях.

Согласно многочисленным данным, реакция СКО до синтез газа может протекать по двум механизмам: 1) последовательному - через глубокое окисление CH<sub>4</sub> до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и его последующую паровую и углекислотную конверсию, 2) прямому - через полную диссоциацию CH<sub>4</sub> и кислорода на поверхности. Селективное окисление CH<sub>4</sub> на катализаторах начинается уже в первые минуты и протекает практически без образования CO<sub>2</sub>; время контакта не влияет на состав образующихся продуктов. Это указывает, что реакция протекает через диссоциативную адсорбцию CH<sub>4</sub>. Предполагается, что на Pt-Ru/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ni-Cu-Cr/2%Ce/( $\theta+\alpha$ )-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах реакция СКО осуществляется по прямому механизму ввиду полного отсутствия продуктов полного окисления при миллисекундных временах контакта. Происходит активация и диссоциация CH<sub>4</sub> на Pt<sup>0</sup> для Pt-Ru катализаторов (либо Ni<sup>0</sup> для Ni-Cu-Cr образцов) с образованием H<sub>ат.</sub> и фрагментов CH<sup>x</sup> либо C<sup>x</sup> с последующей рекомбинацией атомов H<sub>ат.</sub> в молекулу H<sub>2</sub> и окислением C<sup>x</sup> до CO за счет кислорода поверхностного или объемного оксида RuO<sub>2</sub> (либо оксида меди, ТПО и ТПД O<sub>2</sub>), который мгновенно образуется в присутствии в смеси O<sub>2</sub> уже при 573К. Ru в восстановленном состоянии тоже проводит диссоциацию CH<sub>4</sub>, но с меньшей скоростью, частично окисляется до RuO<sub>2</sub> уже при 373К, что снижает S процесса. В то же время RuO<sub>2</sub> очень легко восстанавливается до Ru<sup>0</sup> по данным ТПВ уже при 373-453К, а оксид меди – до металлической меди. Для того, чтобы уравнивать скорости образования C<sup>x</sup> со скоростями активации кислорода для окисления C<sup>x</sup> в CO вводился в катализатор Ru, либо Cu. На Pt окисление C<sup>x</sup> может протекать за счет структурного кислорода PtO, который идет замедленно, происходит зауглероживание поверхности. В окислении C<sup>x</sup> частиц до CO может принимать участие и кислород оксида церия. Введение CeO<sub>2</sub> ускоряет диффузию O к PtO, однако O от PtO недостаточно. Поскольку в составе Ni-Cu-Cr контакта преобладает медь, скорость окисления углеродных частиц, вероятно, превышает скорость их образования, и благодаря этому накопления углерода не происходит (баланс по углероду равен 100%). Наличие в Pt-Ru и Ni-Cu-Cr контактах кластеров PtRu и NiCu значительно облегчает взаимодействие CH<sub>4</sub> с O<sub>2</sub> из-за возможной раздельной адсорбции и активации компонентов на разных частях кластера: CH<sub>4</sub> – на Pt<sup>0</sup>(Ni<sup>0</sup>), а O<sub>2</sub> – на Ru<sup>0</sup>(Cu<sup>0</sup>), а также из-за того, что в кластерах обмен и передача электронов протекают с высокими скоростями.



Немаловажное значение для механизма СКО CH<sub>4</sub> имеет способность Ni-Cu-Cr-катализатора поглощать образующийся атомарный водород в своем объеме. Известно, что растворенный водород выделяется из Ni, Fe, Co и их сплавов на тех участках поверхности, где хемосорбируется прочносвязанный водород. В случае Ni-Cu-Cr-катализатора это происходит при T<sub>max</sub> = 1123-1163К.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны новые стабильные термоустойчивые высокоэффективные катализаторы нового поколения для селективного получения синтез-газа из метана, выявлена взаимосвязь физико-химических характеристик катализаторов с их каталитическими свойствами и предложен механизм осуществления процесса.

### АЗ ЖАНАСУ УАҚЫТЫНДА МЕТАННЫҢ СИНТЕЗ-ГАЗҒА ДЕЙІН ТОТЫҒА АЙНАЛУЫНЫҢ МЕХАНИЗМІ

К. Досумов, С.А. Тунғатарова

*Метаннан селективті синтез-газ алу үшін жаңа температураға тұрақты, тиімді катализаторлар жасалды, олардың физика-химиялық сипаттамалары мен каталитикалық қасиеттерінің өзара байланысы айқындалды және процестің жүзеге асуының механизмі ұсынылды.*

MECHANISM OF OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS AT SHORT CONTACT TIMES

K. Dossumov, S.A. Tungatarova

*New stable heat-resistant high-performance catalysts for a new generation of selective production of synthesis gas from methane have been developed, the relationship of physical and chemical characteristics of catalysts and their catalytic properties was identified and the mechanism of the process was proposed.*

УДК 541.128

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ВАНАДИЙ КАТАЛИЗАТОРЫ И ИХ ОТТЕГИ  
ТЕМПЕРАТУРАЛЬНО-ВАЖДАРАМАЛАНҒАН ДЕСОРБЦИЯСЫ

К. Досымов, А.К. Умбетқалиев, Г.Е. Ергазиева, Е. Шайзадаұлы, З.Т. Жексенбаева

Д.В. Сокольский атындағы Органикалық катализ және электрохимия институты  
050010, Алматы қаласы, Д. Қонаев көшесі, 142. E-mail:  
Erdaulet.kaizada@mail.ru

*Температуралы-важдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен модифицирленген ванадийқұрамды катализаторларының бетіндегі оттегінің күйі зерттелді. Ванадиймолибден катализаторының құрамына фосфор енгізу бензолдың малеин ангидридіне дейін тотығу реакциясына қатысатын адсорбцияланған оттегінің мөлшерін жоғарылатуға мүмкіншілік беретіндігі анықталған.*

Оксидті ванадий-титан жүйелері көптеген өнеркәсіптік маңызды процестердің, мысалы толуолдың бензальдегидке және бензой қышқылына, о-ксилолдың фтал ангидридіне және бензолдың малеин ангидридіне дейін парциальды тотығуы үшін тиімділігі жоғары катализаторлар болып табылады /1-4/.

Оксидтік катализаторлардағы оттектің байланыс энергиясы тотығу реакцияларында олардың активтілігі мен талғамдылығын анықтайды. IV период металдары жекелеген оксидтерінің  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  және басқаларды тереңдете тотықтыру реакциясындағы активтілігі  $Co_3O_4 > CuO > NiO > MnO_2 > Cr_2O_3 > Fe_2O_3 > ZnO > V_2O_5 > TiO_2$  қатары бойынша төмендейтіні белгілі және мұның өзі оксидтің беткі қабатындағы оттектің байланыс энергиясының өсу ретімен сәйкес келеді /5/. Осы себепті көпкомпонентті катализаторларға адсорбцияланған және торлық оттектің мөлшерлік қатынасын зерттеу және активтілік, талғамдылық пен оттеқ-катализатор байланыс энергиясы арасындағы тәуелділікті анықтау тотықтыру катализ теориясы үшін аса маңызды болып табылады.

Парциальды тотығу реакциясы тотығу-тотықсыздану механизмі бойынша оксидті катализаторлар торлы оттегінің қатысуымен өтетіндігі белгілі. Оксидті ванадий катализаторларының каталитикалық активтілігі ванадий оксиді торындағы оттегінің қозғалғыштығымен анықталады.

Берілген жұмыста бензолды малеин ангидридіне парциальды тотығу реакциясына қатысатын оттегінің әр түрлі энергетикалық формаларының байланыс беріктігін анықтау үшін ванадийқұрамды катализаторларын температуралы-важдарламаланған десорбция (ТБД) әдісімен зерттеу нәтижелері келтірілген. Зерттеу нысаны ретінде мына катализаторлар алынды  $20\%V_2O_5/TiO_2$ ,  $20\%V_2O_5-5\%MoO_3/TiO_2$  және  $20\%V_2O_5-5\%MoO_3-2\%P_2O_5/TiO_2$ . Катализаторларды дайындау әдісі /6/ жұмыста жазылған.

Эксперименттік бөлім

Бір-, екі-, үшкомпонентті оксидті  $V_2O_5$ -,  $V_2O_5-MoO_3$ -,  $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5/TiO_2$  катализаторлары аммоний метаванадаты, аммоний метаванадаты және парамолибдаты ертінділерін және модифицирлеуші қоспалар тұздарын ұнтақ түріндегі титан оксидімен араластыру жолымен дайындалды, ары қарай 383К-де кептіріліп және 673К-де 6 сағат бойына қыздырылды. Фосфорқұрамды катализаторлар ортофосфор қышқылын ванадий және молибден тұздары ертінділеріне қосып, оларды ұнтақ түріндегі  $TiO_2$  араластыру арқылы дайындалды.

Катализаторлар бетінен  $O_2$  адсорбциясы мен термодесорбциясын зерттеу адсорбциялы-термодесорбциялы қондырғыда, минутына 5-30К жылдамдықпен катализаторды важдарламалы сызықты қыздыру арқылы 298-1400К температура аралығында жүргізілді. Десорбцияланған газдарды тіркеу бөлме температурасында газ тасымалдағыш – гелий (He) 40 мл/мин ағынында, ток 140 мА болғанда жылу өткізгіш детекторы бар хроматографта жүргізілді. Реакторға салынған катализаторға