



ВОЗВРАЩАЯСЬ К НАПЕЧАТАННОМУ

Катализатор из вулкана

В 1992 году наши геологи во главе с академиком РАН Г.С.Штейнбергом на вулкане Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова) обнаружили, что вулканические высокотемпературные газы выносят на поверхность рений и еще десяток других ценных металлов, включая золото. По оценке специалистов, в 2000 году на фумарольных полях вулкана скопилось около 20 тонн сульфида рения (рениита). Через несколько лет стало понятно, что вулкан — совершенно уникальный источник ценного металла, который может представлять и промышленный интерес («Химия и жизнь», 2000, № 9).

Рений открыли в 1925 году, и почти сразу оказалось, что он и его соединения катализируют самые разнообразные химические реакции. Рений — редкий металл и считается рассеянным, поскольку в природе встречается в основном в виде примесей в молибденитах. А между тем этот металл высоких технологий, он входит в состав суперсплавов для космической, ракетной, авиационной техники, а также для электроники и электротехники. Применение рения в этих областях дает значительный эффект, но нужен он в очень небольших количествах. Гораздо больше рения требуется нефтеперерабатывающей промышленности, которая с 1969 года использует его в сочетании с платиной для катализа риформинга. К 1995 году мировое потребление рения достигло 21 450 кг.

Рений из вулкана — это заманчиво, но надо было проверить, можно ли его оттуда добыть и будет ли он обладать каталитическими свойствами. В промышленности широко применяются нанесенные катализаторы из активного

металла, адсорбированного на оксиды алюминия, кремния, цеолиты, активированный уголь и др. Чтобы такой катализатор сохранял активность как можно дольше, следует подбирать металл, который не рекристаллизуется в процессе работы, а значит, у него должна быть высокая температура плавления. С этой точки зрения рений — очень удачный объект ($T_{пл} 3170^\circ\text{C}$).

«Вулканный» катализатор проверяли в Институте органической химии РАН, в лаборатории которого уже 45 лет проводятся систематические исследования каталитических свойств рения и его соединений в разнообразных органических реакциях. Там сделали специальные стеклянные кварцевые трубки, заполненные навесками разных носителей: природным цеолитом, Al_2O_3 и сибунитом-пироуглеродом. Эти трубки отвезли на вулкан Кудрявый и 14–17 суток пропускали через них вулканический газ. Потом в полученных образцах определяли содержание конденсированных металлов и проверяли их каталитическую активность. Для сравнения на нее же проверяли и обычные вулканические породы, собранные возле устья вулкана. Отбор породы из устья фумаролы и конденсацию газов вулкана Кудрявый проводили академик Г.С.Штейнберг (Институт вулканологии и геодинамики, Владивосток) и старший научный сотрудник Ф.И.Шадерман (Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов, Москва).

Конечно, из вулкана «вылетает» не чистый рений — это смесь оксидов и солей разных металлов, поэтому на носителях в трубках потом обнаружили сульфиды рения, молибдена, цинка, кадмия, вольфрама, висмута и др. Образ-

цы вулканической породы, собранные вокруг, как показало исследование, представляли собой твердую силикатную массу, в которой также нашли кристаллы сульфидов металлов. Оба типа образцов, и природные и искусственные, можно рассматривать как нанесенные ренийсодержащие катализаторы. Все образцы охарактеризовали в лаборатории ИОХ РАН и исследовали в модельной реакции «превращение изопропилового спирта» ($T=300\text{—}540^\circ\text{C}$, весовая скорость подачи спирта = $3,65 \text{ час}^{-1}$) в проточной установке. В кварцевый реактор помещали 1,35 г катализатора.

При превращении спирта могут протекать две реакции: дегидрирование (1) — с образованием ацетона и водорода и дегидратация (2) — образуются пропилен и вода. Известно, что хорошие рениевые катализаторы избирательно ускоряют реакцию дегидрирования (1).

Оказалось, что образец вулканической породы, отобранный на «рениевом поле», при 550°C катализирует обе реакции (1 и 2). Так, в интервале температур $350\text{—}450^\circ\text{C}$ общая конверсия спирта увеличилась с 33 до ~74%, при этом селективность в реакции (1) возрастала от ~16 до 50%, а в реакции (2) снижалась с ~84 до 50%. На образцах, полученных конденсацией вулканических газов на цеолите и оксиде алюминия, при $610\text{—}760^\circ\text{C}$ в основном протекает реакция дегидратации (2). Нужный эффект обнаружили только в случае рения, осевшего на углеродном носителе сибуните, — он действительно оказался селективным катализатором реакции дегидрирования (1) спирта в ацетон. Значит, получить рениевый катализатор из вулкана можно, и он действительно работает.

Доктор химических наук
М.А.Ряшенцева

Что еще почитать о рении:

Ткаченко С.И., Таран Ю.А., Коржинский М.А., Покровский В.Г., Штейнберг Г.С., Шмулевич К.И. ДАН.1992. 325. № 4. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Изд-во Наука, 1983. Ряшенцева М.А., Шадерман Ф.И., Штейнберг Г.С. Журнал физической химии. 2000, т.74, №12.