

## 2011 – МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД ХИМИИ

**Катализ в химической и нефтехимической промышленности****Супрун В., Папп Х. Газофазная конверсия глицерина на смешанных металл-оксидных катализаторах ..... 7**

В работе синтезирован и охарактеризован ряд алюмофосфатных катализаторов на основе оксидов металлов (Ce, Cu, Fe, Mn, Mo, V и W) нанесенных на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при постоянном соотношении  $M : \text{Al} = 1 : 10$  и  $\text{PO}_4 : \text{Al} = 1 : 12$ . Катализаторы исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, XRD и  $\text{NH}_3$ -TPD-анализом. Каталитическая активность контактов исследована в процессе газофазной дегидратации водного раствора глицерина в проточном реакторе при 280 °С. Установлено, что активность катализаторов в конверсии глицерина и селективность образования продуктов зависит от их общей кислотности и типа оксида металла переменной валентности. Наилучшей селективностью к образованию акролеина обладают W- и Mo-АРО-контакты (52–28 %). Cr-, Mn- и W- оксидсодержащие катализаторы способствуют образованию фенола, а также вызывают деструктивный распад глицерина до ацетальдегида и  $\text{CO}_x$ . Контакты, содержащие оксиды V и Fe, способствуют конверсии глицерина в аллиловый спирт. Все исследованные катализаторы показали хорошую стабильность в течение более 100 ч работы. Полученные результаты могут быть использованы при целевом выборе селективного катализатора для парофазной дегидратации или окислительной конверсии глицерина в акрилатные мономеры.

**Ключевые слова:** оксиды переходных металлов, глицерин, дегидратация,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{PO}_4$ .

**Букатов Г.Д., Сергеев С.А., Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Мацько М.А. Ti–Mg-катализаторы полимеризации пропилена: эффект доноров ..... 14**

Исследована практически важная реакция переноса цепи с водородом при полимеризации пропилена на Ti–Mg-катализаторе (ТМК) состава  $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2-\text{AlEt}_3/\text{D}_2$ , в которых электронодонорные соединения  $\text{D}_1$  (внутренний донор) и  $\text{D}_2$  (внешний донор) обеспечивают высокую стереоспецифичность катализатора. Предложены двухстадийный механизм реакции переноса цепи с водородом, объясняющий дробный порядок скорости реакции по концентрации водорода, а также способ определения констант скорости этой реакции в широкой области концентраций водорода, для ТМК с разными донорами. Значения этих констант высоки и не уступают константам скорости роста для ТМК, содержащих в качестве внутреннего донора 1,3-диэфир или дибутилфталат без внешнего донора или с тетраэтоксисиланом (ТЭС) в качестве  $\text{D}_2$ . При использовании дидициклопентилдиметоксисилана вместо ТЭС константа скорости переноса цепи с водородом значительно (приблизительно в пять раз) ниже. Полученные данные могут быть использованы для моделирования промышленного процесса полимеризации пропилена и регулирования молекулярной массы полимера.

**Ключевые слова:** нанесенные катализаторы Циглера-Натта, Ti–Mg-катализаторы с электронодонорными соединениями, полимеризация пропилена, перенос цепи с водородом, молекулярная масса полипропилена.

**Мацько М.А., Ечевская Л.Г., Микенас Т.Б., Николаева М.И., Ванина М.П., Захаров В.А. Анализ и регулирование молекулярной структуры сополимеров этилена с гексеном-1, полученных на высокоактивных нанесенных катализаторах Циглера-Натта ..... 20**

Физико-механические и реологические свойства сополимеров этилена с  $\alpha$ -олефинами определяются молекулярной и надмолекулярной

**Catalysis in chemical and petrochemical industries****Suprun W., Papp H. Gas-phase conversion of glycerol over mixed metal oxide catalysts ..... 7**

A series of aluminophosphates (APO) catalysts with Ce, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, V and W oxide loading at a constant ratio  $M : \text{Al} = 1 : 10$  and  $\text{PO}_4 : \text{Al} = 1 : 12$  were prepared and characterized by  $\text{N}_2$  physisorption, XRD and  $\text{NH}_3$ -TPD. Gas-phase dehydration of glycerol to produce acrolein and acetol was investigated at 280 °C in presence of water. Conversion and product distribution depended on the intrinsic acidity and the type of transition metal oxide. Best selectivity to acrolein (52–58 %) was obtained for W- and Mo-APO catalysts. Cr-, Mn- and W-oxide containing catalysts enhanced the formation of phenol, acetaldehyde and  $\text{CO}_x$ . The catalysts containing V- and Fe-oxide promoted the formation of allyl alcohol. All catalysts showed long term stability, which can be attributed to the redox ability of the metal oxides that enhances the removal of coke deposits. The investigated catalyst a specially W-APO and Mo-APO can be recommended for further controlled trials on a pilot plant for selective conversion of water solution of glycerol acrolein and/or acetol

**Keywords:** transition metal oxide, glycerol, dehydration  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{PO}_4$ .

**Bukatov G.D., Sergeev S.A., Zakharov V.A., Echevskaya L.G., Matsko M.A. Ti–Mg-catalysts for propylene polymerization: the donor effect ..... 14**

There is investigation of practically important chain with hydrogen transfer in the polymerization of propylene on the Ti-Mg-catalyst (TMC). The catalyst has a  $\text{TiCl}_4/\text{D}_1/\text{MgCl}_2-\text{AlEt}_3/\text{D}_2$  composition in which electron donor compounds  $\text{D}_1$  (internal donor) and  $\text{D}_2$  (external donor) enable a high stereospecificity of the catalyst. Proposed two-step reaction mechanism of chain transfer, which explains the fractional order of hydrogen concentration rate, and proposed determining method of the rate constants for the reaction on a wide range of hydrogen concentrations for catalysts with different donors. The values of these constants are high and close to the rate constants of growth for catalysts containing as internal donor, 1,3-diester of dibutyl phthalate, without an external donor or tetraethoxysilane as  $\text{D}_2$ . When using dicyclopentyl-dimethoxysilane instead of tetraethoxysilane the rate constant for chain transfer is about five times lower. The obtained data can be used to industrial propylene polymerization simulate and to molecular weight of the polymer regulate.

**Keywords:** Ziegler-Natta supported catalysts, Ti-Mg-catalysts with electron-donating compounds, propylene polymerization, chain transfer with hydrogen, the molecular weight of polypropylene.

**Matsko M.A., Echevskaya L.G., Mikenas T.B., Nikolaeva M.I., Vanina M.P., Zakharov V.A. Analysis and regulation of the molecular structure of ethylene with hexene-1 copolymers obtained on the high-activity supported Ziegler-Natta catalysts ..... 20**

Physic-mechanical and rheological properties of ethylene with  $\alpha$ -olefins copolymers are determined by molecular and supramolecular structure,

структурой, которая зависит от молекулярно-массовых характеристик, содержания сомономера, а также от однородности распределения разветвлений для полимерных цепей с разными молекулярными массами (композиционной неоднородностью). С применением современных методов изучены параметры молекулярно-массового распределения, молекулярной структуры и композиционной неоднородности сополимеров этилена с гексеном-1 разного состава, полученных на высокоактивных нанесенных Ti- и V-Mg-катализаторах Циглера-Натта, и показаны возможности регулирования этих параметров для улучшения качества получаемых полимеров.

**Ключевые слова:** молекулярно-массовое распределение, молекулярная структура, полиэтилен, сополимер этилена с гексеном-1, катализатор Циглера-Натта, Ti-Mg-катализатор, V-Mg-катализатор, гель-проницающая хроматография, фракционирование, дифференциальная сканирующая калориметрия.

Фомин В.Н., Котов С.В., Зерзева И.М., Тимофеева Г.В., Тарасов А.В., Терехин А.А., Котова Н.С., Моисеев И.К. **Оптимизация алкилфенолов – полупродуктов при производстве присадок на макропористом сульфокатионите «Amberlyst 36 Dry»**..... 25

Исследован процесс получения алкилфенолов – полупродуктов при производстве присадок алкилированием фенола олигомерами этилена в присутствии макропористого катализатора «Amberlyst 36 Dry». Сульфокатионит «Amberlyst 36 Dry» существенно проще в работе по сравнению с традиционным катализатором КУ2-8ЧС, имеет больший срок эксплуатации, а также увеличивает скорость, конверсию и селективность процесса. Установлено, что олигомеры этилена, содержащие наибольшее количество винилиденных олефинов с внутренней двойной связью наиболее активны в алкилировании. Линейные  $\alpha$ -олефины значительно менее активны в алкилировании. Соотношение орто- и пара-изомеров алкилфенолов определяется, в основном, структурой олефинов и температурой, и с увеличением длительности процесса практически не меняется. Установлено, что скорость превращения алкилфениловых эфиров в алкилфенолы зависит от структуры алкильного радикала эфира. Алкилфенолы, полностью соответствующие техническим требованиям, могут быть получены с практически количественным выходом по олигомерам этилена при 135 °С и мольном отношении олигомеры этилена : фенол = 1: 6.

**Ключевые слова:** олигомеры этилена, алкилфенолы, алкилфениловые эфиры, линейные изомеры, орто-, пара-изомеры, макропористый сульфокатионит «Amberlyst 36 Dry».

Данов С.М., Сулимов А.В., Овчаров А.А., Сулимова А.В. **Влияние условий приготовления титансодержащего цеолита на его каталитическую активность в процессе эпоксидирования олефинов пероксидом водорода**..... 30

Представлены результаты систематического исследования условий получения титансодержащего цеолита и его каталитической активности в процессах жидкофазного эпоксидирования олефинов водным раствором пероксида водорода в среде метанола. В качестве критерия активности катализатора использован выход оксида олефина. Наиболее каталитически активны образцы, полученные при начальном мольном отношении тетрабутоксититан (ТБОТ) : тетраэтоксисилан (ТЭОС) = 0,04÷0,06, мольном отношении тетрапропиламмоний гидроксид : тетраэтоксисилан = 0,25÷0,5, 40–60-ч гидро-термальной обработки 170 °С. Титансодержащий цеолит промывают

which depends on the molecular-mass characteristics, comonomer content, as well as the uniformity of branching of polymer chains with different molecular weights (compositional heterogeneity). Parameters of molecular weight distribution, molecular structure and compositional heterogeneity of ethylene with hexene-1 copolymers with different compositions, obtained by high-active Ti- and V-Mg Ziegler-Natta catalysts are studied, and the possibility of regulating these parameters to improve the polymers quality are shown .

**Keywords:** molecular-weight distribution, molecular structure, polyethylene, ethylene with hexene-1 copolymer, Ziegler-Natta catalyst, Ti-Mg-catalyst, V-Mg-catalyst, gel-permeation chromatography, fractionation, differential scanning calorimetry.

Fomin V.N., Kotov S.V., Zerzeva I.M., Timofeeva G.V., Tarasov A.V., Terekhin A.A., Kotova N.S., Moiseev I.K. **Optimization of alkylphenols – intermediates in the oil dope production on the macroporous sulfokationite «Amberlyst 36 Dry»** ..... 25

The formation of alkylphenols, which are intermediates in the oil dope production (phenol alkylation by ethylene oligomers) in the presence of macroporous catalyst «Amberlyst 36 Dry» is studied. Sulphocationit «Amberlyst 36 Dry» is much simpler in comparison with the conventional catalyst KU2-8CHS, has more longer life, but also increases the speed, conversion and selectivity. We found that ethylene oligomers, containing the largest number of vinylidene olefins with internal double bond are most active in the alkylation. Linear  $\alpha$ -olefins are much less active in the alkylation. The ratio of ortho- and para-isomers of alkylphenols is mainly determined by the structure of olefins and temperature, and unchanged with increasing duration of the process. Established that the rate of conversion alkylphenyl ethers alkylphenols depends on the structure of the alkyl radical of the ether. It is shown that the conversion rate of alkylphenyl ethers to alkylphenols depends on the structure of the alkyl radical of the ether. Alkylphenols fully complying with the specifications can be obtained with practically quantitative yield of oligomers of ethylene at 135 °C and a molar ratio of ethylene oligomers : phenol = 1: 6.

**Keywords:** oligomers of ethylene, alkyl phenols, alkylphenyl ethers, linear isomers, ortho-, para-isomers, macroporous sulfokationit «Amberlyst 36 Dry».

Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A., Sulimova A.V. **Effect of preparation conditions of titanium-containing zeolite on its catalytic activity in olefin epoxidation by hydrogen peroxide**..... 30

Presents the systematic study results of formation conditions of titanium-containing zeolite and its catalytic activity in the liquid-phase epoxidation of olefins by aqueous hydrogen peroxide in methanol. The yield of olefin oxide is used as a criterion of the catalyst activity. Samples obtained at the initial molar ratio tetrabutoxytitanium (ТБОТ) : tetraethoxysilane (TEOS) = 0,04÷0,06, molar ratio of tetrapropylammonium hydroxide: tetraethoxysilane = 0,25÷0,5, 40–60-h hydrothermal treatment of 170 °C are most catalytically active. Titanium-containing zeolite is washed either demineralized water or methyl alcohol. Calcining is carried out at 550 °C. The catalyst was synthesized in optimum

либо деминерализованной водой, либо метиловым спиртом. Прокатывание ведут при 550 °С. Катализатор, синтезированный в оптимальных условиях, позволяет получать оксиды олефинов с выходом 90–95 % при количественном превращении пероксида водорода.

**Ключевые слова:** титансодержащий цеолит, эпокси́рование, оксид пропи́лена, эпихлоргидрин, глицидол.

conditions, allows to obtain yield of olefins oxides 90–95 % in the quantitative conversion of hydrogen peroxide.

**Keywords:** titanium-containing zeolite, epoxidation, propylene oxide, epichlorohydrin, glycidol.

## Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. **Влияние кислотно-основных свойств добавок к катализатору крекинга на содержание серы в жидких продуктах** ..... 36

Исследовано влияние природы и методов получения добавок к катализатору крекинга на содержание серы в жидких продуктах крекинга. Изучено влияние кислотно-основных свойств добавок к катализатору крекинга на перераспределение серы сырья между газообразными и жидкими продуктами (в том числе в бензиновой фракции с  $t_{н.к.}$  – 200 °С). Показано, что в отличие от ранее принятых представлений о подходе к выбору подобных добавок следует рассматривать не только влияние кислотно-основных свойств добавок, но и реакции ароматизации, способствующие образованию гидрированных производных тиофена, нестабильных в условиях каталитического крекинга. Показано, что увеличение кислотности добавок способствует уменьшению остаточного содержания серы в жидких продуктах крекинга. Увеличение, как силы, так и концентрации основных центров не снижает содержание серы. Одновременное присутствие кислотных и основных центров в структуре смешанного Mg–Al оксида, имеющего строение шпинели, позволяет достигать более глубокой сероочистки бензина, чем в присутствии только кислотных центров. В качестве добавок к катализатору крекинга «ЛЮКС» (ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ») использованы оксиды ряда металлов (Zn, Zr, Cr, Ce, Cu, Ca, Mg, Al) с разными кислотно-основными свойствами. Полученные данные позволяют приступить к разработке новых катализаторов крекинга (или добавок к уже существующим), способствующих получению моторных топлив (бензина), отвечающих более жестким требованиям по содержанию серы.

**Ключевые слова:** содержание серы, бензин, добавки, катализатор крекинга.

Нефедов Б.К. **Модернизация НПЗ как основа развития нефтеперерабатывающей промышленности России в 2010–2020 гг.** ..... 43

Рассмотрены пути развития и модернизации российских НПЗ на основании анализа презентаций российских и зарубежных фирм на 10-й Конференции России и стран СНГ по технологиям переработки нефтяных остатков, проведенной фирмой «Euro Petroleum Consultants» в Москве 23–24 сентября 2010 г. Показано, что в современных условиях для выхода из экономического кризиса основными тенденциями развития российской нефтеперерабатывающей промышленности являются: рационализация использования производственных мощностей; модернизация существующих заводов с целью увеличения глубины переработки и повышения рентабельности производства; удовлетворение роста потребления моторных (прежде всего дизельных) топлив и улучшения их качества для обеспечения показателей евростандартов; повышение конверсии переработки нефти на НПЗ, снижение потребления энергии, усовершенствование систем контроля и оптимизации установок для повышения эффективности, надежности минимизации экологических рисков при работе предприятий. Основным направлением нефтепереработки в России и странах СНГ должно быть развитие гидрогенизационных процессов, которые поз-

## Catalysis in Petroleum Refining Industry

Potapenko O.V., Doronin V.P., Sorokina T.P., Gulyaeva T.I., Drozdov V.A. **Effect of acid-base properties of additives to the cracking catalyst on the sulfur content in liquid products** ..... 36

Influence of the properties of additives to the cracking catalyst on reducing of sulfur concentration in cracking liquid products was investigated. How acid-base properties of additives to cracking catalyst affect on the feed sulfur redistribution between gaseous and liquid products (including gasoline fraction with boiling point temperature 200 °C) was shown. Results show unlike previously adopted by many opinions about the approach to preparing such additives, as well as what should be considered not only the influence of acid-base properties of additives, but the reaction of aromatization promoting the formation of hydrogenated derivatives of thiophene, unstable conditions in catalytic cracking. Shown that increasing the acidity of additives was studied by ammonia TPD, contributes to a lower residual sulfur content in liquid products of cracking. Increasing of intensity and concentration of the base centers does not reduce the sulfur concentration. The presence of both acidic and base centers in the structure of the mixed Mg-Al oxides with spinel structure, achieves more clean gasoline from sulfur than only in the presence of acid centers. As an addition to the cracking catalyst «LUX» (OAO «GazpromNeft-Omsk Refinery») used oxides of some metals (Zn, Zr, Cr, Ce, Cu, Ca, Mg, Al) with different acid-base properties. The data obtained allow to proceed to the development of new catalysts for cracking (or additions to existing ones) that promote production of motor fuels (gasoline) to meet more stringent requirements on sulfur content. The obtained data allows to develop a new catalysts for cracking (or additions to existing ones) that promote production of motor fuels (gasoline) to meet more stringent requirements on sulfur content.

**Keywords:** sulfur, gasoline, additives, cracking catalyst.

Nefedov B.K. **Modernization of Refinery as the base for Russian petrochemical industry development in 2010–2020** ..... 43

There are ways of development and modernization of Russian oil refineries based on an analysis of presentations by Russian and foreign companies at 10-th Conference of Russian and CIS oil residue processing technologies, held by «Euro Petroleum Consultants» in Moscow 23–24 September 2010. It is shown that in today situation for the economic crisis ending the main trends for development of Russian oil refining industry are: the rationalization of production capacity; modernization of existing plants to increase the depth of processing and increase the profitability of production; meeting the growth in consumption of motor (primarily diesel) fuels and improve their quality indicators for European standards; reducing energy consumption, improving monitoring systems and the optimization of plants to improve efficiency, reliability, minimize environmental risk in the enterprise. The main direction of oil refining in Russia and CIS countries should be the development of hydrogenation processes which can obtain from cheap high sulfur feed a high-quality products and qualified to prepare feedstock for catalytic cracking process. Considered processing technology for naphtha residue are: hydrogenation processes, catalytic cracking, new and improved catalysts for

воляют получать из дешевого высокосернистого сырья продукты высокого качества или квалифицированно готовить сырье для процесса каталитического крекинга. Рассмотрены технологии переработки нефтяных остатков: гидрогенизационные процессы, каталитический крекинг, новые и усовершенствованные катализаторы для гидрокрекинга, каталитического крекинга, гидроочистки тяжелых нефтяных остатков, технологии производства водорода.

**Ключевые слова:** тенденции развития рынка нефтеперерабатывающей промышленности, основные проблемы российской нефтепереработки, перспективы развития НПЗ, гидрогенизационные процессы; изомеризация, алкилирование, катализаторы крекинга, технологии производства водорода.

hydrocracking and catalytic cracking, hydrofining of heavy oil residues, technology for hydrogen production.

**Keywords:** market trends refining industry, the main problems of Russian oil refining, the prospects for the development of refineries, hydrogenation processes, isomerization, alkylation, cracking catalysts, technologies for hydrogen production.

## Катализ и охрана окружающей среды

Таран О.П., Полянская Е.М., Огородникова О.Л., Descorme C., Besson M., Пармон В.Н. Катализаторы на основе углеродного материала «Сибунит» для глубокого окисления органических экотоксикантов в водных растворах. (2) Жидкофазное пероксидное окисление в присутствии окисленных углеродных катализаторов ..... 50

Впервые исследовано влияние химического состава поверхности углеродных катализаторов, приготовленных окислительной обработкой окислителями на основе углеродного материала серии «Сибунит» («Сибунит-4») на их каталитические свойства в жидкофазном окислении муравьиной кислоты пероксидом водорода. Обнаружена активность «чистых» углеродных образцов в разложении пероксида водорода и окислении им органического субстрата уменьшающаяся с увеличением количества карбоксильных и лактонных групп на поверхности углеродного катализатора. Скорости таких процессов в присутствии углеродных катализаторов ниже, чем в присутствии даже небольших количеств гомогенных ионов  $Fe^{3+}$ . Показано, что углеродные образцы, в зависимости от соотношения количества поверхностных карбоксильных и лактонных групп и ионов  $Fe^{3+}$  в реакционном растворе ускоряют либо, напротив, ингибируют реакцию пероксидного окисления органического субстрата, катализируемую ионами железа. Обсуждаются возможные механизмы ускорения и ингибирования реакций пероксидного окисления углеродными катализаторами. Установленное влияние химических свойств поверхности углеродных катализаторов должно приниматься во внимание при разработке катализаторов и процессов для окислительной очистки промышленных стоков.

**Ключевые слова:** жидкофазное пероксидное окисление, пероксид водорода, углеродные материалы.

## Catalysis and environment protection

Taran O.P., Polyanskaya E.M., Ogorodnikova O.L., Descorme C., Besson M., Parmon V.N. Catalysts based on carbon material «Sibunit» for deep oxidation of organic toxicants in aqueous solutions. (2) Liquid-phase peroxide oxidation in the presence of oxidized carbon catalysts ..... 50

For the first time we studied the effect of the surface chemical composition of the carbon catalysts on the basis of carbon material series «Sibunit» («Sibunit-4»), prepared by oxidative treatment by various oxidants on their catalytic properties in liquid-phase oxidation of formic acid by hydrogen peroxide. We detect the activity of «pure» carbon samples in the decomposition of hydrogen peroxide and oxidation of organic substrates by hydrogen peroxide, which decreases with increasing number of carboxyl and lactone groups on the surface of the carbon catalyst. The rates of these processes in the presence of carbon catalysts are lower than in the presence of even small quantities of homogenous ion  $Fe^{3+}$ . It is shown that the carbon samples, depending on the ratio of surface carboxyl and lactone groups and  $Fe^{3+}$  ions in the reaction solution, accelerate, or on the contrary, inhibit the reaction of peroxide oxidation of organic substrates catalyzed by iron ions. Possible mechanisms of acceleration and inhibition of peroxidation reactions of carbon catalysts are discussed. Established influence of the chemical properties of the carbon catalysts surface should be taken into account in the development of catalysts and processes for the oxidative treatment of industrial effluents.

**Keywords:** liquid-phase oxidation of peroxide, hydrogen peroxide, carbon materials.

## Отечественные катализаторы

Кириллов В.А., Кузин Н.А., Амосов Ю.И., Киреенков В.В., Собянин В.А. Катализаторы конверсии углеводородных и синтетических топлив для бортовых генераторов синтез-газа ..... 60

Применение синтез-газа, получаемого на борту транспортного средства в качестве добавок к основному топливу, подаваемому в двигатель, обеспечивает его работу на разбавленных топливных смесях. Это приводит к снижению токсичности выбросов и повышению топливной экономичности двигателя. С целью создания новых типов эффективных катализаторов конверсии углеводородных и синтетических топлив для бортовых генераторов синтез-газа использованы новые подходы к конструированию катализаторов – не только как каталитически активных материалов, но и как элементов конструкции химического реактора. Приготовлена и испытана серия катализаторов для конверсии углеводоро-

## Domestic catalysts

Kirillov V.A., Kuzin N.A., Amosov Y.I., Kireenkov V.V., Sobyenin V.A. Catalysts for the hydrocarbon and synthetic fuels conversion for on-board synthesis gas generators ..... 60

The use of synthesis gas produced on board the car as an addition to the main fuel fed to the engine delivers its operation on the dilute fuel mixtures. This leads to decreasing of toxic emissions and increasing of fuel efficiency. In order to create new types of efficient catalysts for the conversion of hydrocarbon and synthetic fuels for on-board synthesis gas generator used new approaches to the design of catalysts – not only as a catalytically active materials, but also as an elements of the design of chemical reactors. Series of catalysts for the conversion of hydrocarbons – natural gas, diesel and biodiesel fuels, biofuels and alcohols – ethanol, methanol to synthesis gas are prepared and tested. Metal mesh

дов – природного газа, дизельного и биодизельного топлив, биотоплива и спиртов – биоэтанола, метанола в синтез-газ. Как первичные носители для катализаторов используются металлические сетки или пористые ленты, как вторичные – оксиды алюминия и магния, нанесенные или спеченные с первичным носителем. Катализаторы высоко термостабильны, характеризуются соответствием коэффициентов теплового расширения материала носителя и каталитически активного слоя, высокой механической прочностью. Катализаторы можно использовать в качестве структурных элементов реактора, изготавливать на их основе монолитные блоки и плоские элементы радиальных и планарных реакторов. Проведены испытания разработанных катализаторов: лабораторные, стендовые, а также в составе бортовых генераторов транспортных средств.

**Ключевые слова:** катализатор, углеводородные топлива, синтез-газ, парциальное окисление, автотермическая конверсия, паровая конверсия, биоэтанол, биодизельное топливо.

**Калинкин П.Н., Коваленко О.Н., Платонов О.И. Анализ дезактивации алюмооксидного катализатора Клауса в процессе промышленной эксплуатации..... 67**

Исследовано изменение активности алюмооксидного катализатора АО-НКЗ-2 (АО-МК-2) в реакциях Клауса и превращения карбонилсульфида в течение четырех лет эксплуатации в реакторе Клауса линии очистки коксового газа Магнитогорского металлургического комбината при средней температуре 245–260 °С и объемной скорости ~2000 ч<sup>-1</sup>. Определены значения константы скорости реакций Клауса и превращения COS; исследовано изменение активной поверхности катализатора. Проведена оценка ресурса катализатора в реакции Клауса. Выявлены принципиальные различия в скорости и в механизме дезактивации катализаторов Клауса относительно реакций конверсии сероводорода и карбонилсульфида.

**Ключевые слова:** окисление H<sub>2</sub>S, гидролиз COS, алюмооксидный катализатор, дезактивация.

**Михайлов Ю.М., Кустов Л.М., Алешин В.В., Тарасов А.Л., Леонова В.Н. Паровая конверсия глицерина на композиционных материалах, содержащих наночастицы никеля ..... 73**

Изучена реакция паровой конверсии глицерина на новых композиционных материалах как катализаторах, полученных в результате низкотемпературного волнового превращения энергетического компонента и содержащих Ni-частицы. Мы установили, что для образцов μ-64,8 % Ni/C и μ-41 % Ni/C уже в области умеренных температур (520 °С) значения конверсии глицерина сравнимы и даже больше, чем для традиционного 65 % Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора, при этом состав образующегося синтез-газа удовлетворяет требованиям синтеза метанола. При практически полной конверсии глицерина (t > 700 °С) наблюдается высокая селективность по водороду (до 60 %), что может определять применение новых материалов в качестве катализаторов получения водорода. Показана возможность утилизации водного 80 %-ного глицерина для получения синтез-газа и водорода.

**Ключевые слова:** паровая конверсия, глицерин, наночастицы никеля, водород.

## Информационные сообщения

**Международный форум по нанотехнологиям «Rusnano-tech 2010» (Москва, 1–3 ноября, 2010 г.) ..... 77**

**Выставки и конференции в 2011 г. .... 78**

or porous tapes are used as the first support for catalysts, the second are oxides of aluminum and magnesium, deposited or sintered to the first support. Catalysts are highly thermally stable, characterized by matching the thermal expansion coefficients of the support material and a catalytically active layer, high mechanical strength. The catalysts can be used as structural elements of the reactor, manufacture based on these a monolithic blocks and planar elements of radial and planar reactors. The tests developed catalysts are: laboratory, more scale, and as part of car on-board generators.

**Keywords:** catalyst, hydrocarbon fuels, synthesis gas, partial oxidation, autothermal conversion, steam conversion, bioethanol, biodiesel.

**Kalinkin P.N., Kovalenko O.N., Platonov O.I. Analysis of alumina Claus catalyst deactivation in the industrial operation..... 67**

There are activity changes of alumina catalyst AO-NKZ-2 (AO-MK-2) in the Claus reaction and carbonyl sulphide conversion during four years operation in the Claus reactor of Magnitogorsk Metallurgical Combine. coke gas cleaning line with average temperature 245–260 °C and volume velocity 2000 h<sup>-1</sup>. There are rate constants of Claus reactions and COS conversion; how active catalyst surface is changing. The resource of the Claus catalyst was estimated. We found fundamental differences in the rate and mechanism of catalyst deactivation in the Claus reaction of hydrogen sulfide conversion and in the carbonyl sulphide conversion.

**Keywords:** H<sub>2</sub>S oxidation, COS hydrolysis, alumina catalyst deactivation.

**Mikhailov Yu.M., Kustov L.M., Aleshin V.V., Tarasov A.L., Leonova V.N. Glycerol steam conversion on nano-nickel containing composite materials ..... 73**

The reaction of glycerol steam reforming on new composite materials as a catalysts, resulting from low-temperature wave transformation of the energy component and the Ni-containing particles was studied. We found that for μ-64,8 % Ni/C and μ-41 % Ni/C samples at moderate temperatures (520 °C) values of the glycerol conversion is comparable or even greater than for traditional 65 % Ni/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyst, and the composition of the resulting synthesis gas satisfies the requirements for methanol synthesis. With almost complete conversion of glycerol (t > 700 °C) there is a high selectivity to hydrogen (60 %), which may determine the application of new materials as catalysts for hydrogen production. There is possibility of glycerol with 80 % of water recycling to synthesis gas and hydrogen.

**Keywords:** steam conversion, glycerin, nickel nanoparticles, hydrogen.

## Information

**Nanotechnology International Forum «Rusnanotech 2010» (Moscow, November 1–3, 2010)..... 77**

**Exhibitions and conferences 2011 announcement ..... 78**