

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г.

Жидкофазное окисление изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида 7

В работе доказано, что *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) и его структурные аналоги являются катализаторами жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов, использование которых, без изменения технологии окисления ИПБ до гидропероксида, повышает производительность процесса получения фенола и ацетона. Квантово-химическим методом РМЗ подтверждена целесообразность их использования. Даны объяснения механизму реакции окисления изопропилбензола, этилбензола и циклогексилбензола до соответствующих гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Указано найденное соотношение констант скорости отрыва атома водорода пероксирадикалом от молекулы *N*-ГФИ и углеводорода.

Ключевые слова: окисление, изопропилбензол, гидропероксид, катализатор, *N*-гидроксифталимид, механизм реакции окисления.

Маникандан Д., Мангаларая Р.В., Анантакумар С., Сивакумар Т.

Синтез металлсодержащих монтмориллонитных катализаторов для реакций селективного дегидрирования ... 11

Показано, что межслойное пространство смектита («фуллерова земля») может служить наноразмерным реактором благодаря способности к быстрому набуханию и большой адсорбционной емкости. Таким образом, были получены наноразмерные частицы благородных металлов, исключая их агрегацию. С помощью разных методик были синтезированы платино- и рутенийсодержащие интеркалированные/импегнированные смектит/гекторит катализаторы. Исследовалась каталитическая активность в реакции гидрирования коричневого альдегида в жидкой фазе. Анализируется конверсия и селективность при разных условиях реакции: меняются температура, давление водорода, растворители и время контакта. Исследования показали, что интеркалированные/импегнированные смектит/гекторит катализаторы, содержащие драгметаллы, имеют высокую степень конверсии и селективность (60 и 79 %, соответственно). Сравнение образцов катализаторов между собой выявило, что интеркалированные катализаторы показывают большую конверсию и селективность, чем импегнированные.

Ключевые слова: платина, рутений, монтмориллонит, гекторит, селективное дегидрирование, коричневый альдегид, жидкая фаза.

КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Доронин В.П., Липин П.В., Сорокина Т.П.

Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоком каталитическом крекинге нефтяных фракций27

С целью увеличения выхода легких олефинов C_2-C_4 по сравнению с традиционным каталитическим крекингом экспериментально изучено влияние температуры и соотношения катализатор:сырье на распределение основных продуктов каталитического крекинга нефтяного сырья на бицеолитном катализаторе и промышленном катализаторе ЛЮКС. Бицеолитный катализатор содержал цеолиты ультрастабильный Y и ZSM-5 в равном количестве, катализатор ЛЮКС – 18 % массовой доли цеолита Y в НРЗЭ-форме. Результаты испытаний показали, что в интервале соотношений катализатор:сырье 5–7 и температур 540–560 °С при глубоком каталитическом крекинге гидроочищенного вакуумного газойля на бицеолитном катализаторе выход олефинов C_2-C_4 достигает 32–36 мас.%, выход бензина составляет около 30 мас.%. В аналогичных условиях при крекинге на катализаторе серии ЛЮКС выходы легких олефинов и бензина составляют 12–16 и 37–45 мас.% соответственно. Изучено распределение целевых продуктов при глубоком каталитическом крекинге различных углеводородных фракций (вакуумный газойль, газовый конденсат, его фракции после отгона части, выкипающей до 216 °С, а также тяжелого остатка гидрокрекинга) на бицеолитном катализаторе. Показано, что фракции газового конденсата и остатка гидрокрекинга могут служить дополнительным источником углеводородного сырья при получении олефинов.

Ключевые слова: глубокий каталитический крекинг, цеолит, бицеолитный катализатор, олефины, соотношение катализатор:сырье.

Машковский И.С., Тарасов А.Л., Кустов Л.М., Цюрупа М.П., Даванков В.А.

Катализаторы с благородными металлами на основе сверхсшитого полистирола для гидрирования ароматических углеводородов33

С целью разработки эффективного катализатора для низкотемпературного гидрирования ароматических углеводородов приготовлена и изучена серия катализаторов, содержащих благородные металлы на носителе – сверхсшитом полистироле (ССП), обладающем развитой удельной поверхностью ($> 1000 \text{ м}^2/\text{г}$) и повышенной термической стабильностью. Проведено испытание Pt- и Pd-содержащих катализаторов на основе СПП, углеродных носителей и оксида алюминия в реакциях гидрирования простейших (бензол, толуол), разветвленного (*n*-бутилбензол) и полициклического (терфенил) ароматических соединений. Установлено, что в реакциях гидрирования ароматических углеводородов катализаторы на СПП по активности сопоставимы либо превосходят аналогичные по содержанию благородных металлов катализаторы на основе Al_2O_3 и сибунита; катализаторы на СПП имеют более высокую селективность в отношении гидрирования бензола в смеси бензол-толуол. Методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО изучено электронное состояние металлов в Pt(Pd)/СПП катализаторах. При испытании катализаторов в гидрировании терфенила установлено, что Pt-содержащий катализатор на СПП может обратимо работать в циклах гидрирование-дегидрирование (терфенил-терциклогексан), что перспективно для использования таких каталитических систем при создании композитных материалов для хранения водорода.

Ключевые слова: гидрирование, благородные металлы, ароматические углеводороды, сверхсшитый полистирол, ИК-спектроскопия.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Романовский Р.В.,
Долганов И.М., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.

Разработка методики увеличения ресурса работы катализатора дегидрирования высших парафинов на основе нестационарной кинетической модели реактора40

Продлить срок службы промышленного катализатора возможно за счет улучшения технологических условий его эксплуатации. Это позволит максимально устранить факторы дезактивации катализатора. Особенностью процесса каталитического дегидрирования углеводородов является нестационарность, обусловленная дезактивацией катализаторов. В статье приводятся результаты моделирования промышленного каталитического процесса дегидрирования высших парафинов C_9-C_{14} – ключевой стадии в производстве линейных алкилбензолов. Поэтапно описаны: 1) термодинамический анализ протекающих реакций методами квантовой химии, 2) оценка параметров кинетической модели решением обратной кинетической задачи, 3) выбор уравнения дезактивации катализатора коксом, 4) разработка методики увеличения ресурса катализатора дегидрирования с использованием нестационарной модели на основе количественного учета добавляемой в реактор воды в интервале 470–490 °С. Предложенная на основе этих моделей технологическая система дегидрирования высших алканов позволяет проводить расчет по прогнозу работы реактора при различных режимах подачи воды. Показано, что при подаче воды увеличивающимися порциями ресурс работы катализатора увеличивается в среднем на 20–30 %.

Ключевые слова: катализатор, дегидрирование, высшие алканы, математическое моделирование, ресурсоэффективность, методы квантовой химии, обратная кинетическая задача, дезактивация.

КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бучнева О., Россети И., Крюков А.

Перовскитные катализаторы для каталитического беспламенного сжигания метана51

Модифицированные $LaCoO_3$ и $LaMnO_3$ катализаторы исследованы в реакции низкотемпературного беспламенного сжигания метана. Приготовлена серия образцов по общей формуле $La_{1-x}A_xMeO_3$, где $A = Ce, Sr, Ag$; $Me = Mn, Co$, $x = 0, 0.1, 0.2$. Образцы исследовались как в чистом виде, так и с добавлением благородных металлов (Pt, Pd и Ag). Катализаторы были синтезированы методом пламенного пиролиза, благодаря чему значительно увеличились площадь поверхности и тепловое сопротивление по сравнению с образцами, приготовленными традиционными золь-гель методом. Образцы исследовались методами дифракционно-рентгеновским, БЭТ и TPR. Каталитическую активность в реакции беспламенного сжигания метана исследовали с помощью лабораторной установки, оснащенной квадрупольным масс-спектрометром. Кроме того была протестирована устойчивость каждого образца к отравлению серой с помощью тетрагидротиофена в качестве отравляющего агента. В большинстве случаев модифицирование перовскитов привело к увеличению активности, которая оказалась даже выше, чем в случае замещения серебра. Все приготовленные пламенным пиролизом образцы катализаторов продемонстрировали полное превращение метана при температуре ниже 600 °С, с единственными обнаруженными продуктами – CO_2 и H_2O . Sr-замещение и добавление благородных

металлов увеличили устойчивость к отравлению серой, тогда как серебро для этого не эффективно. Его главное преимущество – это значительное повышение начальной активности, что приводит к удовлетворительной работе катализатора даже после отравления.

Ключевые слова: метан, каталитическое сжигание, отравление серой, перовскитоподобные катализаторы.

Шаркина В.И., Серегина Л.К., Щанкина В.Г., Фалькевич Г.С., Ростанин Н.Н.

Очистка водометанольной фракции от метанола на промышленном катализаторе НТК-4.....61

В работе приведена схема и описание установки для испытания катализаторов в очистке водометанольной фракции (содержание метанола 4,9–5,1 мас.%). Показано, что конструктивные особенности реактора позволяют проводить испытания на фракции и целых таблетках диаметром 4,5–5,0 мм, высотой 4,0–5,0 мм. Получены результаты испытаний промышленного катализатора НТК-4 в процессе очистки водометанольной фракции от метанола на фракции (1,0–1,6 мм) и целых таблетках при объемной скорости 1250 ч^{-1} (по парогазовой смеси), температурах 200, 250, 300 °С и 8-часовом испытании. Показано, что катализатор НТК-4 проявляет высокую каталитическую активность на фракции и на таблетках при 250 и 300 °С. Степень очистки при 250 °С на фракции 0,990 и на таблетках 0,988 при исходном содержании метанола 5,1 мас.% в водометанольной фракции.

Ключевые слова: водометанольная фракция, очистка от метанола, программа Z-lab, хроматограф, Cu-содержащий катализатор.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Астракова Т.В.

Усовершенствование пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей64

В статье показана возможность усовершенствования пористой структуры и адсорбционных свойств промышленных активных углей (АУ) путем модифицирования ϵ -капролактамом (КЛ). Использование ϵ -капролактама (продукта многотоннажного органического синтеза) в качестве модифицирующего вещества позволяет направленно регулировать удельную поверхность и объем мезопор АУ, а условия модифицирования изменяют химический состав поверхности углеродных адсорбентов и, как следствие, их адсорбционные свойства. Процесс модифицирования проводился в три этапа. Первый: адсорбция КЛ из водного раствора и прогревание при температуре 300 °С в присутствии кислорода воздуха. Второй: карбонизация в токе аргона при температуре 900 °С, и третий: парогазовая активация полученных адсорбентов при температуре 900 °С. После каждого этапа определялись параметры пористой структуры по адсорбции N_2 и адсорбционные характеристики по отношению к бензолу, йоду, водным растворам ϵ -капролактама и сульфата меди (CuSO_4). При модифицировании карбонизованных образцов с первоначальным содержанием ϵ -капролактама 2 % наблюдается увеличение мезопор на 100 % объема по сравнению с исходным промышленным активным углем АГ-ОВ-1. В зависимости от этапа модифицирования возрастает адсорбция: бензола на 50 %, адсорбция йода из водного раствора на 20 %, адсорбция ϵ -капролактама из водных растворов более чем на 30 %, ионов меди (II) более чем на 70 % по сравнению с адсорбцией этих веществ на исходном угле АГ-ОВ-1. Способ полу-

чения указанных модифицированных адсорбентов не имеет аналогов за рубежом, запатентован и может использоваться в промышленности. В качестве исходных возможно использование недорогих промышленных углей. Могут быть получены углеродные адсорбенты с заданными структурными и адсорбционными свойствами.

Ключевые слова: углеродные адсорбенты, модифицирование, ϵ -капролактан, пористая структура, адсорбция.

Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М.,
Эфендиев М.Р., Гусейнова Э.М., Шакунова Н.В., Мурадова П.А.

Синтез пористого Al/Al₂O₃-носителя катализатора, стимулируемый электромагнитным излучением СВЧ-диапазона69

Выявление роли СВЧ-излучения в синтезе пористого Al/ γ -Al₂O₃ носителя, используемого в катализаторах, является принципиально новым направлением исследования процессов, стимулированных в поле СВЧ. В работе представлены результаты синтеза пористого Al/ γ -Al₂O₃-носителя, активно поглощающего электромагнитное излучение СВЧ-диапазона. Предполагается дальнейшее его использование для получения катализаторов гетерогенно-каталитических реакций, стимулируемых энергией СВЧ-поля. Показана возможность интенсивного поглощения микроволнового излучения с частотой 2450 МГц образцами, полученными при гидротермальной обработке промышленных порошков алюминия в присутствии гидроксида алюминия с последующим спеканием в поле СВЧ. Средняя температура нагрева массы образцов Al/ γ -Al₂O₃-носителя, достигаемая при воздействии СВЧ-излучения различной интенсивности, сопоставима с температурой, необходимой для протекания гетерогенно-каталитических реакций в газовой фазе, в условиях традиционного нагрева катализаторной шихты. Установлено, что гидротермальная обработка порошков алюминия в присутствии заранее приготовленной его гидроокиси нужна только для химического связывания кристаллитов алюминия с окружающей их оксидной оболочкой. Свойства же носителя поглощать энергию СВЧ определяются сочетанием металлической и оксидной фазы.

Ключевые слова: СВЧ-энергия, пористый носитель, Al/Al₂O₃, гидротермальная обработка, бемит, γ -Al₂O₃, Al(OH)₃·nH₂O.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Панов Г.И.

**Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»
(3–7 октября 2011 г., Москва)75**

Чеснокова Р.В.

**Круглый стол «10 лет с наукой и промышленностью»
журнала «Катализ в промышленности»78**