

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Яковлева Е.Ю., Белоцерковская В.Ю.

Газохроматографическое определение компонентов реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту 7

Усовершенствована методика газохроматографического анализа компонентов реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту: определены условия хроматографического разделения, позволяющие на неполярном полимерном сорбенте Порапак Q при постоянной температуре колонки в течение 8 мин проводить полный анализ реакционной смеси – этанола, бензола, толуола, фенола, бензойной кислоты с применением пламенно-ионизационного детектора (ПИД). Определены вводимые объемы (0,2–3,5 мкл) анализируемых компонентов, при которых сигнал отклика детектора изменяется в пределах диапазона линейности. Пределы обнаружения изменяются от 0,14 для бензальдегида до 1,44 млн⁻¹ для бензойной кислоты. Методика анализа применяется в ИК СО РАН при изучении реакции каталитического окислительного карбонилирования бензола в бензойную кислоту и может быть рекомендована для контроля качества бензойной кислоты при ее производстве в химической промышленности, при определении массовой доли в продуктах переработки овощных и плодово-ягодных культур.

Ключевые слова: газовая хроматография, пористые полимеры, реакция карбоксилирования, бензол, бензойная кислота.

КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Смоликов М.Д., Горянская Н.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Бикметова Л.И., Доронин В.П., Дроздов В.А., Белый А.С.

Катализаторы на основе феррьерита для селективного гидрокрекинга *n*-гексана12

Приготовлены нанесенные платиновые катализаторы на основе цеолита типа феррьерит с содержанием Pt в диапазоне 1,3–2,8 мас.%. Впервые изучена локализация Pt в каналах цеолита. Показано, что платина, локализованная в них, повышает выход продуктов селективного гидрокрекинга *n*-гексана. Платина на внешней поверхности цеолитных кристаллов участвует в превращении *n*-гексана в направлении образования углеводородов изомерного строения. Катализаторы могут быть использованы для улучшения октановых характеристик риформинг-бензинов за счет селективного удаления низкооктановых *n*-парафиновых углеводородов и увеличения доли высокооктановых изопарафиновых углеводородов в бензинах каталитического риформинга.

Ключевые слова: феррьерит, платиновые катализаторы, селектокрекинг, изомеризация.

КАТАЛИЗ И ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бауман Ю.И., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Дмитриев С.В., Мельгунов М.С., Буянов Р.А.

Переработка компонентов хлорорганических отходов на массивных металлических катализаторах18

Предложен способ разложения хлорорганических отходов на катализаторах, представляющих собой массивный металли-

ческий никель (99,99 %) и его сплавы с хромом (нихром: Ni – 80 %, Cr – 20 % и хромель: Ni – 90 %, Cr – 10 %). Процесс разложения отходов сопровождается образованием полезного продукта – углеродных нановолокон (УНВ) «перистой» морфологии. Особенностью процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана на массивных никелевых катализаторах является длительный индукционный период (~ 3 ч), в течение которого происходит самопроизвольная активация поверхности сплава. Проведение предварительной активации катализатора кислотами или поочередной обработкой в окислительной и восстановительной среде сокращает индукционный период на порядок. Состояние поверхности до и после активации исследовалось методами СЭМ, ПЭМ, ЭДА. Определена активность катализаторов в процессе разложения 1,2-дихлорэтана при температурах 550–700 °С. Наибольшую активность (выход УНВ 400 г/г катализатора) показал нихром H80X20; выход УНВ на катализаторах, приготовленных методами соосаждения и механохимической активации, оказался в несколько раз ниже. Новизна предлагаемого подхода заключается в сочетании процесса обезвреживания хлорорганических отходов с получением полезного продукта (УНВ). Использование массивных металлических катализаторов перспективно, поскольку упрощает технологию их приготовления, а отсутствие в составе катализатора носителей упрощает процедуру очистки УНВ от примесей фрагментов катализатора.

Ключевые слова: хлорорганические отходы, методы утилизации, 1,2-дихлорэтан, каталитическое разложение, массивные металлы и сплавы, никель, хром, углеродная эрозия, углеродные нановолокна.

Аликин Е.А., Бочкарев С. Ю., Денисов С.П., Данченко Н.М., Рычков В.Н., Волков А.С., Карпов А.С.

Разработка термостабильной композиционной системы $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ для применения в трехмаршрутных катализаторах очистки выхлопных газов автомобилей.....25

Современные трехмаршрутные катализаторы работают в условиях высоких температур отработавших газов, достигающих более 1000 °С, поэтому разработка термостабильных составов не теряет актуальности. В работе методом прямого осаждения синтезирован ряд композитов $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$ с содержанием Al_2O_3 0, 10, 25, 50 мас.%. Методами БЭТ, РФА, ПЭМ, ТПВ исследованы композиты свежеприготовленные и после прокаливания на воздухе при 1000 и 1100 °С. Далее с использованием композитов, состаренных при 1050 °С в атмосфере 2 % O_2 + 10 % H_2O + 88 % N_2 , приготовлены блочные катализаторы, кислородная емкость (OSC) и активность которых изучены на газоаналитическом стенде. С увеличением доли Al_2O_3 в составе композитов повышается однородность перемешивания и дисперсность частиц $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$, их химический состав становится гомогенным, количество церия, участвующего в окислении–восстановлении, возрастает. Композит, содержащий 50 мас.% Al_2O_3 , состоит из отдельно перемешанных кристаллитов $Ce_xZr_{1-x}O_{2-\delta}$ и Al_2O_3 , размеры которых практически не меняются при прокаливании. Катализатор (Pt/ Al_2O_3 + $Al_2O_3-Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_2$) на основе данного композита характеризуется наибольшей OSC и активностью, это позволяет рекомендовать композит для промышленных испытаний.

Ключевые слова: трехмаршрутный катализатор, термостабильность, композит, OSC, кристаллиты.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Гынгазова М.С., Чеканцев Н.В., Короленко М.В.,
Иванчина Э.Д., Кравцов А.В.

Оптимизация кратности циркуляции катализатора в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем сочетанием натурального и вычислительного эксперимента35

При эксплуатации установок риформинга с непрерывной регенерацией катализатора возникает проблема оптимизации кратности циркуляции катализатора в системе реактор–регенератор. Данная задача решается при сочетании натурального и вычислительного экспериментов через исследование закономерностей образования кокса на поверхности катализатора. На основании результатов ТГА промышленного Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ катализатора сделано заключение, что при риформинге на поверхности катализатора образуется аморфный кокс, количество которого на выходе из реакторного блока составляет 4–6 % в зависимости от состава сырья и технологических параметров процесса. Удельная поверхность образцов составляет (м²/г): для исходного – 152, после регенерации – 140, на выходе из реактора – 118, что коррелирует с количеством кокса на поверхности образцов. Математический анализ процессов коксообразования в реакторе риформинга с движущимся зернистым слоем показал, что следует поддерживать кратность циркуляции катализатора в интервале 0,008–0,010 м³/м³ для повышения эффективности работы промышленной установки. Поддержание оптимальных условий в реакторном блоке и регенераторе позволит контролировать процесс коксообразования и поддерживать концентрацию кокса на минимально возможном, а удельную поверхность катализатора на максимально возможном уровне.

Ключевые слова: каталитический риформинг бензинов с непрерывной регенерацией катализатора, Pt-Sn/Al₂O₃ катализатор, кокс, математическое моделирование.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А.

Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов41

С целью разработки технологии углеродных адсорбентов, перспективных в качестве носителей катализаторов, обоснована возможность использования синтетического мономера – фурфурола – для получения беззольных высокопрочных активных углей со сфероидальной формой частиц. Разработан одностадийный процесс осмоления фурфурола, формования сферического продукта и его отверждения, позволивший сократить время технологического цикла и уменьшить затраты на оборудование. Проведены дериватографические, рентгеноструктурные, ртутнопорометрические и адсорбционные исследования карбонизации сформованного сферического продукта, позволяющие охарактеризовать развитие первичной и пористой структур углеродных остатков. При парогазовой активации карбонизованного продукта получены беззольные активные угли со сфероидальной формой частиц с развитым объемом (до 1,50 см³/г) сорбирующих микро- и мезопор и уникально высокой механической прочностью – скорость на истирание на 3 порядка меньше, чем у промышленных марок

активных углей. Полученные активные угли по эксплуатационным свойствам превосходят все известные марки зарубежных и отечественных аналогов и перспективны для получения катализаторов, работающих при жестких режимах эксплуатации – в движущихся и псевдоожиженных слоях.

Ключевые слова: углеродный адсорбент, адсорбция, пористая структура, фурфурол, катализаторы, полимеризация.

Гаврилова Н.Н., Либерман Е.Ю., Яровая О.В., Кошкин А.Г., Назаров В.В., Михайличенко А.И.

Разработка способа синтеза нанесенных катализаторов для окисления монооксида углерода с использованием гидрозолей $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$48

Предложен способ синтеза нанесенных катализаторов $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, основанный на использовании золь – устойчивых дисперсий наночастиц. Исследовано влияние вязкости золь и концентрации дисперсной фазы на время пропитки и количество нанесенного активного компонента. Приготовлены образцы нанесенных катализаторов пропиткой носителя ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) гидрозолями $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ и CuO . В образцах варьировалось мольное отношение $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ (9/1, 4/1, 1/1, 1/4) и содержание активного компонента на носителе (0,7–3,0 мас.%). CuO вводился в количестве 0,25 мас.%. Охарактеризованы образцы выполнялось методами элементного анализа, РФА, ТГА, СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота. Проведено испытание синтезированных катализаторов в реакции окисления CO на установке проточного типа в интервале температур 20–450 °С при атмосферном давлении и объемной скорости 7200 ч⁻¹ на газовой смеси состава (об.%): CO – 4,1; O_2 – 9,6; N_2 – 86,3. Показано, что полученные образцы проявляют каталитическую активность в интервале температур 150–400 °С, полное окисление CO в условиях проведения реакции достигается при содержании активного компонента 1 мас.%. Введение оксида меди в состав катализатора снижает температуру полного окисления на 200 °С. Многокомпонентный катализатор $\text{CuO/CeO}_2\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, полученный золь-гель методом, проявляет активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе металлов платиновой группы. Результаты данной работы могут служить основой для технологии нанесенных катализаторов с использованием золь оксидов различных металлов.

Ключевые слова: $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, окисление CO , золь-гель метод, нанесенные катализаторы.

Бахтадзе В.Ш., Мосидзе В.П., Картвелишвили Д.Г., Джанджгава Р.В., Харабадзе Н.Д.

Модифицирование алюмооксидного носителя $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидом кальция для приготовления промышленных катализаторов окисления CO и углеводородов56

Методами РФА, РСМА и ртутной порометрии изучен характер фазовых превращений и пористая структура низкотемпературных модификаций оксида алюминия в зависимости от количества введенного оксида кальция в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Исследовались образцы $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, содержащие CaO в количестве 1,0, 4,0–5,0 и 7,0–8,0 мас.%, прокаленные при температурах 880–900, 1000 и 1200 °С. Показано, что введение CaO в образцы носителя $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (марка ШН-2) замедляет процесс фазовых превращений оксида алюминия, что объясняется конкурирующим процессом взаимодействия Al_2O_3 с CaO , приводящим к образованию алюмината кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. При повышении температуры прокаливания до 1000–1200 °С и увеличении продолжительности прокаливания конечным продуктом фазовых превращений $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, протекающих через стадию образования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, является образование $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Носитель $\gamma\text{-}, \chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированный оксидом кальция в количестве 4,0–5,0 мас.% (марка ШН-2М)

обладает значительно более высокой прочностью и имеет более широкий набор рабочих пор (100–2000 Å), чем немодифицированный. На основе носителя ШН-2М был разработан ряд катализаторов – МПК-1, НПК ПЛК-1, ПЛК-2 – с низким содержанием Pt, Pd, (0,05–0,20 мас.%), и проведено их испытание в реакциях глубокого окисления бутана и окисления CO. Опытно-промышленные образцы катализатора НПК-2 были внедрены на предприятиях химической и автотранспортной промышленности в Москве, Риге, Тбилиси, Рустави. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов на основе ШН-2М показал, что по продолжительности эффективной работы в процессах дожигания отработанных газов двигателей внутреннего сгорания они могут конкурировать с известными промышленными марками катализаторов.

Ключевые слова: алюмооксидный носитель, модифицирование, алюминат кальция, фазовые превращения, пористость, катализаторы, окисление CO, окисление бутана.

БИОКАТАЛИЗ

Сорокина К.Н., Яковлев В.А., Пилигаев А.В., Кукушкин Р.Г., Пельтек С.Е., Колчанов Н.А., Пармон В.Н.

Потенциал применения микроводорослей в качестве сырья для биоэнергетики63

Представлены современные тенденции использования растительных возобновляемых источников энергии. Биомасса микроводорослей рассматривается в качестве наиболее перспективного возобновляемого сырья из-за высокой скорости роста и продуктивности. Успехи, достигнутые в последнее время, позволяют надеяться на создание промышленных процессов производства высокоэнергетической биомассы в ближайшем будущем. Разрабатываемые современные каталитические методы (перезетерификация, гидрокрекинг), позволяют эффективно перерабатывать микроводоросли в биотоплива. При этом для получения высококачественных углеводородов необходимо липиды микроводорослей подвергать: гидролизу для удаления фосфорсодержащих соединений, перезетерификации метанолом на гетерогенных катализаторах, гидродеоксигенации (гидрокрекинг) и изомеризации. Рост числа исследований и многообразие способов переработки микроводорослей позволяет говорить об их большом потенциале в качестве сырья для биоэнергетики.

Ключевые слова: возобновляемые источники энергии, биоэнергетика, микроводоросли, биотопливо, биотехнология, катализ.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Конференция по глубокой переработке зерна и «зеленой» химии «Грэйнтек-2011»73

Сульман Э.М., Шиманская Е.И., Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Степачева А.А.

VIII Европейский конгресс по химической технологии и I Европейский конгресс по прикладной биотехнологии ...74

Голосман Е.З.

XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (25–30 сентября, Волгоград, Россия)78

ХРОНИКА

Роман Алексеевич Буянов (Юбилей 85 лет)80