

2011 – МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД ХИМИИ

КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Никифорова Е.Ю., Рухов А.В., Килимник А.Б., Филатова Е.Ю., Ткачев А.Г.

Электрохимический синтез ультрамикродисперсного катализатора для получения углеродных наноструктурированных материалов 7

Разработана технология электрохимического синтеза катализатора для получения углеродных наноструктурированных материалов (УНМ) на базе первого в России промышленного производства в ООО «НаноТехЦентр» (Тамбов). Предложен новый способ синтеза ультрамикродисперсного катализатора на основе оксидов никеля для получения УНМ, позволяющий оперировать размером частиц катализатора на этапе получения, имеющий высокий уровень экологической безопасности. Экспериментально определены оптимальные параметры синтеза катализатора, что дало возможность создавать новые наноразмерные материалы с заданными физико-химическими свойствами. Проведены исследования электрохимического разрушения металлического никеля на переменном токе с частотами от 10 до 200 Гц в щелочной среде с образованием ультрадисперсных порошков оксидов никеля и определены их характеристики. Разработана не имеющая аналогов экспериментальная установка для изучения кинетики получения углеродных наноструктурированных материалов с комбинированным способом нагрева реакционной зоны, включающем индукционную составляющую. Впервые исследована кинетика получения на катализаторах, синтезированных по разработанной технологии, углеродных наноструктурированных материалов и их морфология методами сканирующей и просвечивающей микроскопии.

Ключевые слова: электрохимические технологии, ультрамикродисперсные порошки оксидов никеля, углеродные наноструктурированные материалы, нанотехнология.

Григорьева Н.Г., Бубённых С.В., Кутепов Б.И.

Олигомеризация α -октена в присутствии цеолитных катализаторов 14

Исследована олигомеризация октена-1 в присутствии цеолитов различных структурных типов – Y, Beta, ZSM-12, ZSM-5. Показано, что при 150–200 °С высокую каталитическую активность в реакции проявляют широкопористые цеолитные катализаторы Y, Beta, ZSM-12. Конверсия октена в их присутствии достигает 96 %, выход олигомеров составляет 88–100 мас. %. Цеолит ZSM-5 при 150–180 °С малоактивен и катализирует, в основном, изомеризацию октена-1. При повышении температуры до 250 °С основными продуктами реакции являются низкомолекулярные олигомеры продуктов крекинга. Активность и селективность цеолитных катализаторов в олигомеризации октена-1 обусловлены их кислотными свойствами и структурными характеристиками, а также условиями реакции. Установлено, что среди олигомеров преобладают димеры октена, имеющие алкилнафтеновую структуру, содержание непредельных углеводородов с три- и тетразамещенными двойными связями незначительно 2,2–3,2 %. Синтезированные в присутствии цеолита Beta олигомеры октена обладают физико-химическими свойствами, близкими к характеристикам гидрированных поли- α -олефинов, олигомеризацию которых проводили на комплексах $AlCl_3$.

Ключевые слова: олигомеризация, октен-1, олигомеры октена, цеолиты, пентасилы.

CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Nikiforova E.Yu., Rukhov A.V., Kilimnik A.B., Filatova E.Yu., Tkachev A.G.

Electrochemical synthesis of ultra microdispersed catalyst for the production of carbon nano-structured materials 7

A technology for electrochemical synthesis catalyst to produce carbon nano materials (CNM) on the basis of first Russian industrial production of «NanoTechCenter» company from Tambov. A new method for the synthesis of ultra microdispersed catalyst based on nickel oxide for CNM, featuring the ability to control the size of catalyst particles at the stage of production and a high level of environmental safety. The experimentally determined the optimal parameters of the catalyst synthesis that create new nanoscale materials with specified physical and chemical characteristics. There are investigations of the electrochemical destruction of metallic nickel on an alternating current at frequencies from 10 Hz to 200 Hz in an alkaline medium with the formation of ultrafine powders of nickel oxide and determine their characteristics. No analogue experimental setup is designed for studying the kinetics of the obtaining of carbon nanostructured materials with a combined method of heating the reaction zone having an induction component. First studied the kinetics of the CNM receipt for the catalysts synthesized by the developed technology and their morphology by scanning and transmission microscopy.

Keywords: electrochemical technology, ultra microfine powders of oxides of nickel, carbon nanostructured materials, nanotechnology.

Grigorieva N.G., Bubennov S.V., Kutepov B.I.

Oligomerization of α -octene in the presence of zeolite catalysts 14

Oligomerization of octene-1 in the presence of different structural types zeolites – Y, Beta, ZSM-12, ZSM-5 is investigated. It is shown that extensively porous zeolite catalysts Y, Beta, ZSM-12 exhibit a high catalytic activity at 150–200 °C. In their presence octene conversion reaches 96 %, the oligomers yield is 88–100 wt.%. Zeolite ZSM-5 has a low active at 150–180 °C and catalyzes mainly the octene-1 isomerization. If the temperature is raised up to 250 °C the main reaction products are low molecular weight oligomers of cracking products. The activity and selectivity of zeolite catalysts in the octene-1 oligomerization are due to their acidic properties and structural characteristics, as well as reaction conditions. It's found that octene dimers with alkyl naphthenic structure is dominated among oligomers, the content of unsaturated hydrocarbons with tri- and tetrasubstituted double bonds slightly 2,2–3,2 %. Octene oligomers that synthesized in the presence of zeolite Beta, possess physicochemical properties similar to those of hydrogenated poly- α -olefin oligomerization which was carried out on complexes of $AlCl_3$.

Keywords: oligomerization, octene-1, octene oligomers, zeolites, pentasils.

Афанасьев Д.С., Ларина Т.В., Кузнецова Н.И. Газофазное эпоксидирование бутадиена: влияние содержания и распределения цезия на свойства катализатора Ag/α-Al₂O₃	21
--	-----------

Целью данной работы является подбор оптимальных условий промотирования серебряных катализаторов нитратом цезия. Используя известные из патентов методики, синтезированы катализаторы эпоксидирования 1,3-бутадиена 15 мас.% Ag и 250–1500 м.д. Cs на α -Al₂O₃ (Johnson Matthey, H16P07). Проведено систематическое исследование физико-химических свойств образцов, при варьировании дисперсности нанесенного серебра, количества вводимого промотора и его распределения на поверхности катализатора. Каталитические испытания образцов показали, что оптимальное количество промотора находится в прямой зависимости от поверхности катализатора. При условии оптимального промотирования стационарная активность катализаторов определяется дисперсностью нанесенного серебра. Определено, что форма кинетических кривых определяется избытком или недостатком Cs в катализаторе, что может быть использовано как метод определения оптимального содержания промотора. Для изучения распределения Cs на поверхности промотированных катализаторов впервые применена энергодисперсионная спектроскопия. Показано, что термическая обработка способствует равномерному распределению промотора на поверхности катализатора и сокращает время достижения стационарной активности в ходе каталитического процесса. В работе достигнута стационарная производительность катализаторов 0,5 г 3,4-эпокси-1-бутен на 1 г катализатора в час, превышающая заявляемые в патентах значения.

Ключевые слова: Ag катализатор, цезий, эпоксидирование, 1,3-бутадиен.

ИНЖЕНЕРНЫЕ ПРОБЛЕМЫ. ЭКСПЛУАТАЦИЯ И ПРОИЗВОДСТВО

Ванчурин В.И., Головня Е.В., Яценко А.В. Окисление аммиака на тканых и вязаных платиноидных сетках	28
--	-----------

Представлены результаты опытно-промышленных испытаний каталитических систем, экипированных (7–12) ткаными или (5–14) вязаными платиноидными сетками в реакции окисления аммиака. Платиноидные тканые и неплотно вязаные (крупноячеистые) сетки с толщиной проволоки 0,092 и 0,076 мм изготовлены из сплава марки ПдРдРу 15-3,5-0,5 (так называемого сплава № 5), содержат 81 % Pt, 15 % Pd, 3,5 % Rh и 0,5 % Ru (СТО 00195200-013-07 и СТО 00195200-014-07) и произведены на Екатеринбургском заводе по обработке цветных металлов ОАО «ЕЗОЦМ». Плотная вязаная сетка изготовлена на фирме «Umicore» (Германия) и отличается от отечественной вязаной сетки Pt₀₇₆ большей массой и величиной наружной поверхности на сечение аппарата. Изучено влияние массы, наружной поверхности, свободного объема тканых и вязаных платиноидных сеток на выход оксида азота; определено остаточное содержание аммиака после слоя платиноидных сеток в зависимости от их числа. Эффективность единицы поверхности

Afanasyev D.S., Larina T.V., Kuznetsova N.I. Gas-phase epoxidation of butadiene: influence of the content and distribution of cesium promoter on catalytic properties Ag/α-Al₂O₃	21
--	-----------

The aim of this work is the selection of optimum conditions for promotion of silver catalysts by cesium nitrate. Using known patents methods, catalysts epoxidation of 1,3-butadiene were synthesized 15 wt.% Ag and 250–1500 ppm Cs on α -Al₂O₃ (Johnson Matthey, H16P07). Varying the silver dispersion, the amount of injected promoter and its distribution on the catalyst surface, a systematic study of the physicochemical properties of the samples was carried out. Catalytic testing of the samples showed that the optimal amount of promoter is directly dependent on the catalyst surface. In the optimal condition of promotion the catalyst activity is determined from the dispersion of deposited silver. The shape of kinetic curves is depended on Cs excess or deficiency in the catalyst, this can be used as a method of determining the promoter optimal content. The energy dispersive spectroscopy was first applied to study the Cs distribution on the surface of the promoted catalysts. It is shown that heat treatment contributes the even distribution of the promoter on the catalyst surface and reduces the time required to reach steady-state activity in the catalytic process. We achieved steady-state performance of catalysts 0,5 g of 3,4-epoxy-1-butene to 1 g of catalyst per hour, what exceeding the claimed value of the patents.

Keywords: Ag catalyst, cesium, epoxidation, 1,3-butadiene.

ENGINEERING PROBLEMS. OPERATION AND PRODUCTION

Vanchurin V.I., Golovnya E.V., Yashchenko A.V. The oxidation of ammonia on woven and knitted platinum grids	28
---	-----------

Results of pilot tests of catalytic systems equipped of (7–12) woven or (5–14) knitted platinum grids in ammonia oxidation are presented. Platinum woven and loose knitted grids with wire thickness 0,092 and 0,076 mm are made from metal alloy PdRhRu 15-3.5-0.5 (the so-called Alloy № 5), containing 81 % Pt, 15 % Pd, 3,5 % Rh and 0,5 % Ru (СТО 00195200-013-2007 and СТО 00195200-014-2007) at the Ekaterinburg non-ferrous metals plant JSC «EZOTSM». Tightly knitted grids made by «Umicore» company (Germany), and differs from the domestic grid knitted Pt₀₇₆ greater mass and size of the outer surface of the cross section apparatus. There is a study of the influence of the mass, the outer surface, free volume of woven and knitted platinum grids on nitric oxide yield. It's determined the residual ammonia content after platinum grid bed, depending on their number. The effectiveness of a bit of knitted grids surface depends on the influence degree of transport phenomena and reaction of the homogeneous

вязанных сеток зависит от степени влияния на каталитический процесс явлений переноса и реакции гомогенного восстановления оксида азота аммиаком, протекающей непосредственно в свободном объеме слоя платиноидного катализатора. Применение неплотно вязанных сеток Pt_{076} оказывается менее эффективным, чем тканых сеток Pt_{092} , в области значений выходов оксида азота $\geq 91,5\%$. Плотные вязанные сетки целесообразно использовать в области выходов оксида азота $\leq 94,5\%$. Даже при значительном увеличении площади наружной поверхности (в случае плотно вязанных сеток) не удастся добиться равнозначных выходов с ткаными сетками. Максимальные выходы оксида азота $\approx 95\%$ достигаются на тканых сетках Pt_{092} . Из результатов испытания платиноидных сеток неплотной и плотной вязки следует, что предпочтительно использовать последние, имеющие более низкий свободный объем в слое. Размещая платиноидные сетки неплотной вязки на слое сотовой регулярной структуры – блочного катализатора или насадки в меньшем количестве, можно свести к минимуму свободный объем и долю аммиака для нецелевого превращения.

Ключевые слова: окисление аммиака, платиноидные сетки, азотная кислота, опытно-промышленные испытания.

reduction of nitrogen oxides with ammonia, which flows directly into the void volume of the platinum catalyst bed. The use of loose knitted grids Pt_{076} is less efficient than the woven Pt_{092} in the range of nitric oxide yield $\geq 91,5\%$. The test results show, that it is preferable to use a tightly knitted platinum grids with lower free volume in the layer. If the loose knitted platinum grids place on regular structure bed (a block catalyst or packing) it's possible to minimize the free volume and the proportion of ammonia for improper turning.

Keywords: ammonia oxidation, platinum grid, nitric acid, pilot testing.

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Прокофьев В.Ю.

Влияние условий экструзии паст на механические свойства гранул катализаторов и сорбентов33

Проанализировано влияние условий экструзии и свойств паст на механическую прочность гранул. С этой целью были использованы известные критерии Re , We и De , а также предложен безразмерный симплекс $Sym = Pe/\nu\rho L$, где θ – период релаксации. Выявлена экстремальная зависимость механической прочности от $Re \cdot Sym$. Установлено, что в канале фильеры может быть 3 режима течения пасты, которые обусловлены релаксационными процессами. Показано, что каждый из режимов течения коррелирует с определенным участком зависимости прочности от $Re \cdot Sym$. Максимальная прочность гранул достигается в случае установившегося развитого течения, которое наблюдается в диапазоне значений $Re \cdot Sym$ от 0,1 до 1,0.

Ключевые слова: пасты, экструзия, реология, структурно-механические свойства, механическая прочность.

Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е.

Моноцентровые катализаторы в промышленном производстве полиэтилена40

В обзоре обобщены данные по использованию моноцентровых катализаторов (МЦК) в промышленном производстве полиэтилена. Рассмотрены история промышленного применения, основные типы МЦК и основные процессы, применяемые в производстве полиэтилена (ПЭ) под действием указанных систем, крупнейшие производства ПЭ с использованием МЦК, а также области применения получаемых в этих процессах полимеров. Обсуждены перспективы развития данного направления.

Ключевые слова: полиэтилен, полиолефины, моноцентровые катализаторы, промышленное производство, катализ.

DOMESTIC CATALYSTS

Prokofiev V.Yu.

Effect of extrusion conditions of pastes on mechanical properties of catalysts and sorbents granules33

The influence of extrusion conditions and properties of the paste on the mechanical strength of granules is analyzed. For this purpose they used the known criteria Re , We , and De , also dimensionless simplex $Sym = Pe/\nu\rho L$ is proposed, where θ is relaxation time. It is revealed an extreme dependence of the mechanical strength from $Re \cdot Sym$. It is found that the channel may die three flow regimes paste, which are due to relaxation processes. Each of the flow regimes correlate with a specific site depending on the strength of $Re \cdot Sym$. The maximum strength of the granules obtained in the case of steady developed flow, which is observed in the range of $Re \cdot Sym$ from 0,1 to 1,0.

Keywords: paste, extrusion, rheology, structural-mechanical properties, mechanical strength.

Sedov I.V., Makhaev V.D., Matkovsky P.E.

Monocentered catalysts in industrial production of polyethylene40

In the review the data about the use of monocentered catalysts in the industrial production of polyethylene is collected. There are history of industrial usage, the main types of monocentered catalysts and the basic processes used in the production of polyethylene (PE) under the action of these systems, the largest production of polyethylene using a monocentered catalysts, as well as applications of polymers received in these processes. Prospects of development in this direction are discussed.

Keywords: polyethylene, polyolefins, monocentered catalysts, industrial production, catalysis.

Ламберов А.А., Ситникова Е.Ю., Мухамбетов И.Н.,
Заялиев Р.Ф., Гильмуллин Р.Р., Гильманов Х.Х.

Влияние условий гидротермальной обработки на структуру и каталитическую активность оксида алюминия в процессе скелетной изомеризации *n*-бутенов 53

С целью получения эффективного алюмооксидного катализатора скелетной изомеризации *n*-бутенов со значительной каталитической активностью изучено влияние гидротермальной обработки (ГТО) алюмооксидно-гидроксидных систем при 150–200 °С на характеристики кристаллической, пористой структуры и кислотно-основные свойства получаемого из них γ - Al_2O_3 . Показано, что ГТО гидроксида алюминия приводит к росту размеров микрорекристаллитов, снижению удельной поверхности Al_2O_3 , а также снижению числа кислотно-основных центров, в результате чего происходит снижение активности в реакции скелетной изомеризации *n*-бутенов. ГТО двухфазной системы «оксид алюминия–исходный гидроксид алюминия» позволяет получить более мелкие кристаллиты γ - Al_2O_3 , что приводит к росту кислотности образующегося после прокаливания при 550 °С Al_2O_3 , и, как следствие, к возрастанию каталитической активности. Данный метод может быть использован для повышения активности промышленных образцов оксида алюминия в реакции скелетной изомеризации *n*-бутенов.

Ключевые слова: оксид алюминия, скелетная изомеризация, бутены, гидротермальная обработка.

Овсиенко О.Л.

Влияние добавок нитрата и формиата цезия на свойство Cu–Zn–Al-катализатора конверсии CO 60

Изучено влияние добавок нитрата и формиата цезия на активность, а также кристаллическую структуру и удельную поверхность активного медного компонента в соосажденном Cu–Zn–Al-катализаторе низкотемпературной конверсии CO. Установлено, что 1 % Cs в виде нитрата или формиата снижает активность катализатора в побочной реакции образования метанола в 2,5–3 раза. Влияние формиата цезия на кристаллическую структуру и фазовый состав выражено менее по сравнению с нитратом. Внесение Cs в карбонатную массу предпочтительнее, чем в оксидную после прокаливания, поскольку приводит к большему снижению выхода метанола и в меньшей степени изменяет кристаллическую структуру и фазовый состав катализатора.

Ключевые слова: Cu–Zn–Al-катализатор, конверсия CO, цезий.

БИОКАТАЛИЗ

Биффи Ч., Россетти И.

Производство водорода в процессе парового риформинга биоэтанола 66

В работе подбирается катализатор для получения водорода в процессе парового риформинга биоэтанола. Приготовлены образцы катализаторов трех серий с различным содержанием Ni на Al_2O_3 , TiO_2 и La_2O_3 носителях, которые синтезирована-

Lamberov A.A., Sitnikova E.Yu., Mukhambetov I.N.,
Zalyaliev R.F., Gil'mullin R.R., Gil'manov Kh.Kh.

The influence of hydrothermal treatment conditions on the structure and catalytic activity of aluminum oxide in the skeletal isomerization of *n*-butenes 53

In order to obtain an effective alumina catalyst for the *n*-butenes skeletal isomerization with significant catalytic activity, the authors studied the influence of hydrothermal treatment (HTT) of aluminum oxide-hydroxide system at 150–200 °C on the characteristics of the crystalline, porous structure and acid-base properties of γ - Al_2O_3 , which will be prepared. It is shown that HTT of aluminum hydroxide leads to an increasing of crystallites size, decreasing specific surface Al_2O_3 area, as well as reducing the number of acid-base centers, what resulting in catalyst activity lowering. HTT of phase system «alumina–aluminum hydroxide» gives smaller γ - Al_2O_3 crystallites, which leads to increasing the acidity of Al_2O_3 which formed after calcination at 550 °C, and, consequently, to increasing in catalytic activity. This method can be used to enhance the activity of industrial samples of aluminum oxide in the reaction of *n*-butenes skeletal isomerization.

Keywords: alumina, skeletal isomerization, butenes, hydrothermal treatment.

Ovsienko O.L.

Effect of supplementation of nitrate and cesium formiate on properties of CO conversion Cu–Zn–Al catalyst 60

The effect of nitrate and cesium formiate additions on activity, as well as the crystal structure and surface area of active copper component in the co-precipitated low temperature CO conversion Cu–Zn–Al-catalyst is studied. It is established that 1 % Cs in the form of nitrate or formiate decreases the activity of the catalyst in the formation of methanol in 2,5–3 times. Effect of cesium formiate on the crystal structure and phase composition is expressed less in comparison with nitrate. The Cs addition in the carbonate mass is preferable than in the oxide mass after calcination, as it leads to a greater decrease in the methanol yield and to lesser extent of changes the crystal structure and phase composition of the catalyst.

Keywords: Cu–Zn–Al catalyst, CO conversion, and cesium.

БИОКАТАЛИЗИС

Biffi C., Rossetti I.

H₂ production by steam reforming of bioethanol 66

Differently supported Ni-based catalysts, with variable metal loading, have been synthesized by means of an innovative preparation procedure. This technique, named Flame Spray Pyrolysis, allows the continuous one-step production of nanosized particles, char-

ны в виде нанопорошка пиролизным пламенным нанесением (FP). Эта технология позволяет в одну стадию в непрерывном режиме производить наноразмерные частицы, характеризующиеся высокой термической стабильностью из-за вспышки прокаливанию в пламени в течение нескольких миллисекунд. Сравниваются морфологические и структурные особенности приготовленных носителей и активированного катализатора с характеристиками коммерческого катализатора SR в реакции парового риформинга биоэтанола при 750 °C и атмосферном давлении. Коммерческий оксид алюминия продемонстрировал значительное образование кокса из-за своей кислотной природы, низкую селективность и быструю дезактивацию катализатора. Наилучшие результаты были достигнуты на образце с 15 мас.% Ni/La₂O₃, увеличение содержания Ni улучшает производительность по H₂.

Ключевые слова: паровой риформинг биоэтанола, плазменное нанесение, производство водорода.

acterized by high thermal stability due to a flash calcination for a few milliseconds into a flame. The morphological and structural features of the as prepared supports and of activated catalysts are here summarized, together with catalyst performance for the steam reforming of bioethanol at 750 °C, atmospheric pressure. Alumina, chosen for comparison with commercial catalysts for this application, did not show a suitable support due to its high surface acidity, which leads to faster coking with respect to other supports. Increasing Ni loading allowed to increase H₂ productivity and the best results were achieved with the sample 15 wt.% Ni/La₂O₃.

Keywords: steam reforming bioethanol; flame pyrolysis; hydrogen production.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Носков А.С.

Рабочее совещание «Катализ в промышленности. Задачи. Пути решения» (26–29 июля 2011 г., Горный Алтай)75

Данилова Л.Г.

Конференция «Современные катализаторы Зюд-Хеми для производства аммиака, метанола и капролактама» (4–5 октября 2011 г., Северодонецк, Украина).....77

Статьи, опубликованные в журнале «Катализ в промышленности» в 2011 г.78

INFORMATION

Noskov A.S.

«Catalysis in Industry. The problem. Solutions» (26–29 July 2011, Altai Mountains, Russia)..... 75

Danilova L.G.

«Modern catalysts Süd-Chemie to produce ammonia, methanol, caprolactam» (4–5 October 2011, Severodoneck, Ukraine)77

Articles published in the journal «Catalysis in Industry» in 201178