

2011 – МЕЖДУНАРОДНЫЙ ГОД ХИМИИ

Макаршин Л.Л., Пармон В.Н.

Применение микроканальных каталитических систем для интенсификации процессов получения водорода из углеводородного сырья.....5

В начале 1990-х годов с появлением современных технологий в микроэлектронике ученые обратили пристальное внимание на особенности поведения микроканальных систем в различных физико-химических процессах. На примере теплообменников, смесителей и микроканальных реакторов (микрореакторов) было показано, что микроканальные системы интенсифицируют все процессы протекающие в микроканалах. В настоящем обзоре рассматриваются основные критерии, при реализации которых проточную систему можно отнести к микроканальной. Анализируются три основные каталитические процесса – паровая конверсия, парциальное окисление и автотермическая конверсия легких углеводородов и спиртов в водородосодержащий газ. На примере метанола и метана показано, что, действительно, в микрореакторе происходит интенсификация процесса получения водорода. Так, в процессе паровой конверсии метанола на катализаторе Zn/TiO_2 при температуре 450 °C была достигнута высокая удельная производительность микрореактора по водороду в расчете на массу катализатора – 78,6 л/(ч·г_{кат}). При этом количество монооксида углерода на выходе из микрореактора не превысило 1 мол.%. Катализатор $La_{0,2}Zr_{0,4}Ce_{0,4}/LaNiPt$ массой 0,48 г в микрореакторе в парциальном окислении метана при 700 °C продемонстрировал высокую удельную производительность по водороду на массу катализатора – 521 л/(ч·г_{кат}) и на объем реакционной зоны 42 л/(ч·см³). Тепловая мощность (теплота, получаемая в процессе сжигания водорода) микрореактора с реакционным объемом 1,0 дм³ составляет 117 кВт, что соответствует мощности бензинового двигателя современного автомобиля. Привлекательным моментом является получение водорода из биоэтанола, бензина и дизельного топлива. Анализ работ, выполненных в этом направлении, продемонстрировал, что несмотря на высокие температуры каталитической конверсии (650 °C и выше) эти топлива могут успешно конкурировать с метанолом и метаном. В последнем разделе обзора приводятся результаты по разработке топливных процессоров – каталитических генераторов водородосодержащего газа с низким содержанием монооксида углерода (< 20 ppm) для питания низкотемпературных топливных элементов. Показано, что наиболее перспективными топливными процессорами являются интегрированные микроканальные системы.

Ключевые слова: микрореактор, топливный процессор, углеводородное топливо, метанол, метан, парциальное окисление, автотермическая конверсия, паровая конверсия, биодизельное топливо.

Кумбилиева К., Петров Л.

Кинетические аспекты дезактивации неоднородной поверхности полифункциональных катализаторов20

Широкое применение в промышленности би- и полифункциональных катализаторов требует новых подходов к разработке кинетических моделей, учитывающих сосуществование на поверхности катализаторов активных центров с разной активностью и селективностью в отношении основной и побочных реакций, адсорбционными свойствами, структурами (в том числе нано-), координационным окружением, устойчивостью при дезактивации, компонентами реакционной среды или посторонними химическими примесями (адами). Авторы статьи предлагают кинетические зависимости с учетом вклада разных типов активных центров в каталитический процесс. Рассмотрено применение предлагаемого подхода к построению моделей механизма и кинетики промышленных процессов, сопровождающихся дезактивацией катализатора: каталитическое сжигание ксилола на Pd-катализаторах, при участии активных центров двух типов; дегидрирование изобутана на непромотированных и промотированных Pt-катализаторах, предполагающее участие активных центров трех типов.

Ключевые слова: кинетические модели, механизм дезактивации, неоднородность активных мест, полифункциональные катализаторы.

Артемов А.В., Кулыгин В.М., Переславцев А.В., Жильцов В.А., Тимофеев А.В., Крутяков Ю.А., Вошинин С.А., Кудринский А.А., Бульба В.А., Острый И.И.

Многофазный катализ с использованием наночастиц металлов, полученных электрическим разрядом в жидкости34

В статье проанализированы условия существования электрического разряда в жидкости и получение с его помощью наночастиц металлов (золей). Приведены описание плазменного многофазного реактора смешения и результаты экспериментов по получению золей металлов. Представлены результаты применения золей высокодисперсных металлов в каталитических трехфазных процессах эпоксидирования,

Makarshin L.L., Parmon V.N.

Application of catalytic microchannel systems to enhance processes for hydrogen generation from hydrocarbon feedstock.....5

In the early 1990's, the progress in modern microelectronic technologies gave an impetus to studies of specific behavior of microchannel systems in various physicochemical processes. The microchannel systems were shown, with heat exchangers, mixers and microchannel reactors (microreactors) as examples, to intensify all the processes in the microchannels. In the present review paper, principal criteria, that make possible to classify a flow system as the microchannel one, are discussed. Three main catalytic processes – steam conversion, partial oxidation and autothermal conversion of light hydrocarbons and alcohols into hydrogen-containing gas – are considered and analyzed. It is shown with methane and methanol as examples that the process of hydrogen generation is enhanced indeed in the microreactor. In steam conversion of methanol catalyzed by Zn/TiO_2 at 450 °C, the specific hydrogen productivity per catalyst weight was as high as 78,6 L/(h·g_{cat}), the outlet quantity of carbon monoxide being no more than 1 mol.%. In partial oxidation of methane over catalyst $La_{0,2}Zr_{0,4}Ce_{0,4}/LaNiPt$ (0,48 g) in a microreactor at 700 °C, the specific hydrogen productivity was 521 L/(h·g_{cat}) per catalyst weight and 42 L/(h·cm³) per reaction zone volume. When so, the thermal capacity (heat generated at hydrogen combustion) is 117 kW for the microreactor with 1,0 dm³ reaction volume that is comparable to the power of the gasoline engine of a modern vehicle. Hydrogen production from bioethanol, gasoline and diesel fuel also seems promising. Inspection of relevant literature in the field demonstrated that these fuels can compete successfully with methanol and methane, even though the catalytic conversion proceeds at temperatures 650 °C or higher. Results obtained in developing fuel cell – catalytic generators of hydrogen-containing gas with a low content of carbon monoxide (less than 20 ppm) – are reported in the last Section. Integrated microchannel systems are shown to be the most promising fuel cells.

Keywords: microreactor, fuel cell hydrocarbon fuel, methanol, methane, partial oxidation, autothermal conversion, biodiesel.

Kumbilieva K., Petrov L.

Kinetic aspects of deactivation of the heterogeneous surface of multifunctional catalysts20

Widely applicable of industrial bi- and polyfunctional catalysts necessitates a new approach to the development of kinetic models that take into account the coexistence of different types of active sites on catalysts surface, with different activity and selectivity for the main and byreaction, adsorption properties, structure, including nanostructure, the coordination environment, resistance to deactivation, components of the reaction medium or extraneous chemical impurities. From the perspective of this approach, the authors suggest in their work kinetic data, taking into account the contribution of different types of active sites in the catalytic process. We consider the practical application of the proposed approach to develop models of the kinetics and mechanism of industrial specific processes followed with catalyst deactivation: catalytic combustion of xylene on Pd catalysts, with the participation of two types of active sites, and dehydrogenation of isobutane on Pt nonpromoted and promoted catalysts, suggesting the participation of three types of active sites.

Keywords: kinetic model, mechanism of deactivation, heterogeneity of active sites, multifunctional catalysts.

Artemov A.V., Kulygin V.M., Pereslavtsev A.V., Zhi'tsov V.A., Timofeev A.V., Krutyakov Yu.A., Voshchinin S.A., Kudrinsky A.A., Bul'ba V.A., Ostry I.I.

Multiphase catalysis using metal nanoparticles produced by electrical discharge in a liquid34

An electrical discharge in liquid is considered. The conditions of the discharge existence are analyzed. The conditions of nanoparticles producing by the electrical discharge in liquid are described. The description of reactor and the results of obtaining of copper sols are presented. The results of obtaining of nanometals by the electric discharge in liquid for the using in three-phase catalytic processes are considered. The using of fine-grained metals

жидкофазного окисления, гидрирования. Показаны перспективы использования золь металлов для получения нанесенных металлических катализаторов.

Ключевые слова: наночастицы металлов, низкотемпературная плазма, катализ, трехфазные системы, каталитический реактор.

Семин Г.Л., Дубровский А.Р., Снытников П.В., Кузнецов С.А., Собынин В.А.

Применение катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама в реакции конверсии оксида углерода с водяным паром 44

В обзоре представлены данные об основных направлениях применения карбидов молибдена и вольфрама в качестве катализаторов ряда промышленно важных реакций и рассмотрены основные решения по синтезу катализаторов. Некоторые из предложенных методов могут рассматриваться в качестве начального этапа разработки технологии промышленных катализаторов на основе карбидов молибдена и вольфрама. Наибольшей перспективой как катализатора в реакции конверсии CO водяным паром обладают композиции на основе Mo_2C .

Ключевые слова: карбид молибдена, карбид вольфрама, паровая конверсия монооксида углерода, катализаторы.

Егоров А.Г., Ламберов А.А., Деметьева Е.В., Уртыков П.В.

О диффузионной модели процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен с использованием железокалиевых катализаторов 54

Предложена математическая модель процесса дегидрирования изоамиленов в изопрен на промышленном саморегенерирующемся железе калиевом катализаторе КДОМ, модель учитывает фракционный состав катализатора, эффективный коэффициент диффузии, константы скоростей и энергии активации прямой и обратной реакции. Математическая модель позволяет адекватно описать процесс дегидрирования в промышленных реакторах при вариации режимных параметров (скорости подачи сырья, степени разбавления и температуры на входе в реактор).

Ключевые слова: дегидрирование изоамиленов, диффузионная модель, получение изопрена, железокалиевый катализатор.

Короткова О.Г., Рожкова А.М., Матыс В.Ю., Кошелев А.В., Окунев О.Н., Немашкалов В.А., Синецына О.А., Правильников А.Г., Андрианов Р.М., Овешников И.Н., Давидов Е.Р., Синецын А.П.

Получение комплексных биокатализаторов на основе ферментных препаратов из рекомбинантного гриба *Penicillium verruculosum* и применение их в гидролизе отходов деревообрабатывающей и сельскохозяйственной промышленности 61

В настоящее время все больший интерес вызывает использование возобновляемой растительной биомассы для получения сбраживаемых сахаров, органических и аминокислот, которые можно трансформировать в разнообразные полезные продукты: полимеры, материалы для фармацевтической промышленности, пищевые и кормовые продукты. Преаерация растительных полисахаридов в сбраживаемые сахара — одна из наиболее важных стадий в технологической цепочке биоконверсии целлюлозосодержащих отходов, протекающая под действием гидролитических ферментных биокатализаторов. Создание рекомбинантных штаммов *P. verruculosum*, продуцирующих целлюлазный комплекс с дополнительно увеличенной активностью β -глюкозидазы, а также ксиланазы является актуальной задачей на пути получения промышленных штаммов микроорганизмов продуцентов ферментов необходимых для высокоэффективной конверсии растительного сырья. В данной работе получены ферментные препараты, биокатализаторы процесса конверсии растительной биомассы в простые сахара, с увеличенной гетерологичной активностью экзо-1,4- β -глюкозидазы *A. niger* и эндо-1,4- β -ксиланазы *P. canescens* с использованием гистологической системы экспрессии в рекомбинантном штамме *P. Verruculosum*; проведен анализ свойств новых ферментных препаратов; изучена осаживающая способность этих препаратов при гидролизе измельченной осинового и сосновой древесины, являющихся отходами деревообрабатывающей промышленности и отхода сельского хозяйства — багассы. Использование полученных ферментных препаратов имеет преимущество по сравнению с известными аналогами, поскольку составы новых биокатализаторов более сбалансированы, что позволяет достичь повышенного выхода сахаров без затрат на приготовление смешанных индивидуальных препаратов. Показано, что повышение уровня ксиланазной и β -глюкозидазной (целлюлазной) активностей в новых биокатализаторах приводит к 20–30 %-ному увеличению вы-

in the catalytic processes of epoxidation, liquid-phase oxidation, hydrogenation is resulted. The perspectives of the using metal sols for the obtaining of deposited metal catalysts are shown. The elements of a plasma multiphase mixing reactor design are described.

Keywords: metal nanoparticles, low-temperature plasma catalysis, three-phase catalytic reactor.

Semin G.L., Dubrovsky A.R., Snytnikov P.V., Kuznetsov S.A., Sobyenin V.A.

The use of catalysts based on molybdenum and tungsten carbides in the reaction of carbon monoxide conversion with steam 44

The review presents data on the main areas of application of molybdenum and tungsten carbides as catalysts for several industrially important reactions and the basic solutions for the synthesis of catalysts. Some of these methods can be considered as the initial phase of technology development of industrial catalysts based on molybdenum and tungsten carbides. The greatest prospect as a catalyst in the CO conversion by water vapor have a composition based on Mo_2C .

Keywords: molybdenum carbide, tungsten carbide, steam conversion of carbon monoxide, the catalysts.

Egorova A.G., Lamberov A.A., Dementieva E.V., Urtyakov P.V.

About the diffusion model of isoamylene to isoprene dehydrogenation process using iron potassium catalysts 54

A mathematical model for isoamylene to isoprene dehydrogenation on an industrial self-regeneration iron-potassium catalyst is proposed. The model takes into account the size distribution of catalyst particles, the effective diffusion coefficient, rate constants and activation energies of forward and reverse reactions. The mathematical model can adequately describe the process of dehydrogenation in industrial reactors by varying operational parameters (feed rate, the degree of dilution and temperature at the reactor inlet).

Keywords: isoamylene dehydrogenation, diffusion model, isoprene production, iron-potassium catalyst.

Korotkova O.G., Rozhkova A.M., Matys V.Yu., Koshelev A.V., Okunev O.N., Nemashkalov V.A., Sinityn O.A., Pravinnikov A.G., Andrianov P.M., Oveshnikov I.N., Davidov E.R., Sinityn A.P.

Preparation of complex biocatalysts on the basis of enzyme specimens of recombinant fungal *Penicillium verruculosum* and their application in the hydrolysis of wood and agricultural industry waste 61

Currently, more and more interest grow to use a renewable biomass for producing fermentable sugars, organic and amino acids, which can be transformed into various useful products: polymers, materials for the pharmaceutical industry, food and fodder products. The conversion of vegetable polysaccharides to fermentable sugars is one of the most important stages in the processing chain of the bioconversion of cellulose wastes, taking place on the hydrolytic enzyme biocatalysts. Creation of recombinant strains *P. verruculosum*, producing cellulase complex with an additional increase in the activity of β -glucosidase, and xylanase is an urgent task in obtaining industrial strains of microorganisms that produce enzymes needed for high conversion of vegetable material. In this paper we obtain enzymes, biocatalysts for the conversion of biomass into simple sugars, with the increased activity of the heterologous exo-1,4- β -glucosidase *A. niger* and endo-1,4- β -xylanase *P. canescens* using histone expression system in recombinant strains of *P. Verruculosum*; there is analysis of properties of new enzymes, studied fermentable ability of these drugs in the hydrolysis of shredded aspen and pine wood, which is waste of wood-processing, also a agricultural waste — bagasse. The utilization of these enzymes has the advantage compared to known analogs, because the compositions of new biocatalysts are more balanced, that offers you the highest yield of sugars without the cost of preparing the mixed individual drugs. It is shown that increased levels of xylanase and β -glucosidase (cellobiase) activities in the new biocatalyst resulting in 20–30 % increase yield of sugars and glucose reducing in the hydrolysis of powdered plant material — pine and aspen wood, also bagasse. The resulting enzyme preparations have potential applications in the woodworking industry and agriculture at the stage of polysaccharides cell wall making in fermentable sugars, such as the production of biobutanol. Appropriateness of using of new biocatalysts is a fermentable high performance of natural substrates, result-

хода восстанавливающих сахаров и глюкозы при гидролизе измельченного растительного сырья – сосновой и осиновой древесины, а также багассы. Полученные ферментные препараты имеют потенциальное практическое применение в деревообрабатывающей промышленности и сельском хозяйстве на стадии превращения полисахаридов клеточной стенки в сбраживаемые сахара, например, при производстве биобутанола. Целесообразность использования новых биокатализаторов состоит в более высокой эффективности осахаривания природных субстратов, достигаемой в результате сбалансированного компонентного состава ферментных препаратов. Мультиферментный комплекс новых биокатализаторов позволяет снизить дозировки ферментных препаратов в процессах гидролиза растительных отходов.

Ключевые слова: *Penicillium verruculosum*, гетерологичная экспрессия, ферментный препарат, биоконверсия, гистоновый промотор, целлюлаза.

Чернышев В.И., Тертышный И.Г., Кальнер В.Д., Моисеенко В.Н.
Выделение благородных металлов из катализатора окисления аммиака, сырья и материалов аппаратов установки азотной кислоты в движущиеся в ней газы и жидкие среды 69

Экспериментально установлено, что в газовых и жидких средах, движущихся в установках неконцентрированной азотной кислоты (НАК), работающих по технологии В. Оствальда (1902 г.) с образованием нитрозных газов (НГ)-продуктов окисления аммиака на платинородиевопалладиевом катализаторе, содержится благородные металлы (БМ): золото, серебро, платина, родий, палладий, иридий и рутений. Установлено, что БМ выделяются в НГ, конденсат азотной кислоты и азотную кислоту вследствие потерь из катализатора и сырья: аммиачно-воздушной смеси и воды, подаваемой на стадию абсорбции оксидов азота, а также из материалов аппаратов установки. Причем в сырье и материалах аппаратов БМ имеют размер наночастиц, которые переходят в НГ, конденсат и азотную кислоту. Констатируется, что суммарная масса БМ в конденсате азотной кислоты и азотной кислоте существенно превышает суммарную массу платины, родия и палладия, теряемую катализатором, например, в конденсате = в 3 раза. На пилотных установках проведены эксперименты по выделению концентрата, содержащего 92–95 % БМ, из конденсата азотной кислоты и азотной кислоты. Предложена технология и основное оборудование узла для выделения концентрата БМ из азотной кислоты в отечественном агрегате НАК типа УКЛ-7 мощностью 120 тыс. т в год в пересчете на 100 %-ую HNO_3 . При 100 и 70 %-ном использовании мощности агрегата из кислоты можно выделить концентраты, содержащие, соответственно, 8,8 и 6,1 кг БМ в год. Приведены ориентировочные технико-экономические показатели использования узла в агрегате УКЛ-7 ОАО «Дорогобуж». В частности, показано, что сроки окупаемости затрат на узел не превысят 7 и 10 мес. при 100 и 70 %-ном использовании мощности агрегата.

Ключевые слова: азотная кислота, окисление аммиака, благородные металлы, платиноидный катализатор.

Майер Э.А., Коваль Е.О., Климов И.Г.
Совершенствование процесса производства полипропилена по суспензионной технологии в ООО «Томскнефтехим» при внедрении новых каталитических систем 75

Сообщение посвящено тридцатилетию эксплуатации производства полипропилена и содержит сведения о технических мероприятиях, реализованных в ООО «Томскнефтехим» для совершенствования технологического процесса. В статье представлены результаты работы производства полипропилена ООО «Томскнефтехим» с использованием каталитических систем полимеризации пропилена на основе $\delta\text{-TiCl}_3$ типа «Stauffer» производившегося на предприятии; микросферического TiCl_4 выпускавшегося на созданной установке с 1986 по 2009 гг. по отечественной технологии; опытно-промышленной партии титан-магниевого катализатора типа ИК-8-21, произведенного на пилотной установке синтеза катализаторов по технологии ИК СО РАН в 2008 г.; и коммерческого титан-магниевого катализатора серии Lynx производства компании BASF (I, II и IV поколений по общепринятой классификации). Перечень научно-технических мероприятий реализован модернизировать производство полипропилена, организовать производство более эффективных катализаторов, усовершенствовать технологический процесс полимеризации, разработать и освоить технологию выпуска новых типов полимеров чтобы повысить доходы и конкурентоспособность продукции на рынке. Результаты перевода производства на использование современных титан-магневых катализаторов серии Lynx представлены. Аналогичного опыта самостоятельной модернизации крупнотоннажных полимерных производств без использования услуг инженеринговых компаний и лицензиатов процессов в нашей стране не имеется. Совокупность разработанных и внедренных технических усовершенствований процесса в настоящее время патентуется.

Ключевые слова: Производство полипропилена, титан-магневый катализатор, полимеризация, модернизация.

ing from the balanced component of the enzyme preparations. Multienzyme complex of new biocatalysts can reduce the dosage of enzyme preparations in the hydrolysis process of vegetable waste.

Keywords: *Penicillium verruculosum*, heterologous expression, enzyme preparation, bioconversion, the histone promoter, cellulase.

Chernyshev V.I., Tertyshny I.G., Kalner V.D., Moiseenko V.N.
Allocation of precious metals from catalytic oxidation of ammonia, raw materials and devices installed in the nitric acid in moving gases and fluids..... 69

It's established experimentally that the precious metals: gold, silver, platinum, rhodium, palladium, iridium and ruthenium are contained in the gas and liquids moving in non-concentrated nitric acid plants, working by W. Ostwald (1902) technology on platinum, rhodium-palladium catalyst with the formation of nitrous gases. It is established that noble metals are allocated to nitrous gases, condensation of nitric acid and nitric acid due to loss of catalyst and ammonia-air mixture and the water feed to the stage of absorption of nitrogen oxides, as well as from the materials of units devices. The precious metals are nanoparticles in feed and unit materials, they pass into the nitrous gas, condensate and nitric acid. It is noted that the total mass of noble metals in the condensate of nitric acid and nitric acid, much higher than the total mass of platinum, rhodium and palladium, the catalyst lost to the condensate, for example, in approximately three times. At pilot plant the experiments to allocate the concentrate containing 92–95 % precious metals, from the condensation of nitric acid and nitric acid were carried out. There are technology and key equipment for the unit to select a precious metals from nitric acid by the domestic non-concentrated nitric acid unit type UKL-7 capacity of 120000 tonnes per year, based on 100 % HNO_3 . There are approximate technical and economic indices of the node in the unit UKL-7 JSC «Dorogobuzh». It's shown that the timing of cost recovery unit will not exceed 7 and 10 months at 100 % and 70 % feed loading of the unit.

Keywords: nitric acid, ammonia oxidation, noble metals, platinum containing catalyst.

Mayer E.A., Koval E.O., Klimov I.G.
Improvement of suspension technology polypropylene production at «Tomsknftekhim» by new catalytic systems introduction..... 75

The paper is devoted to the thirtieth anniversary of polypropylene production, contained information about technical activities implemented in «Tomsknftekhim» company to improve the process. The article presents the results of the polypropylene production company «Tomsknftekhim» using propylene polymerization catalytic systems based on $\delta\text{-TiCl}_3$ type «Stauffer», which made at «Tomsknftekhim»; micro-spherical TiCl_4 , produced from 1986 to 2009 at the unit designed by our domestic technology; pilot batch of titanium-magnesium catalyst IK-8-21, produced in 2008 at a pilot plant by Borekov Institute of Catalysis technology; and commercial titanium-magnesium catalyst series Lynx manufactured by BASF (I, II and IV generations on standard classification). The package of scientific and technical measures were implemented to modernize the production of polypropylene, to organize the production of more efficient catalysts, to improve the polymerization process, to develop and implement the technology of production of new types of polymers, to increase competitiveness of the products in the market and profit. The results of the production transfer to use the advanced titanium-magnesium Lynx series catalysts are presented. Similar experience of such independent modernization of large polymer production without using engineering companies and licensors services in our country is not available. The complex of designed and implemented technical improvements for the process are currently patenting.

Keywords: polypropylene production, titanium-magnesium catalyst, Polymerization, Modernization.